

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Claude FERLIN

Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude du système ternaire
eau
fluorure de césium
hydroxyde de césium**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

J. CUEILLERON	Président
R. COHEN-ADAD	} Examineurs
J. C. MERLIN	

Imprimerie GUICHÉRD
85, Avenue Jean-Jaurès, 85
SAINT-FONS (Rhône)

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Claude FERLIN

Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude du système ternaire
eau
fluorure de cesium
hydroxyde de cesium**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

J. CUEILLERON

Président

R. COHEN-ADAD

J. C. MERLIN

} Examinateurs



Imprimerie GUICHERD

85, Avenue Jean-Jaurès, 85

SAINT-FONS (Rhône)

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère

MM.	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
	GÉVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie Propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie Minérale
	COLOBERT	Physiologie

Maître de Conférences-adjoint

M. PIERRON Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller administratif : M. BURNET

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0020

A MONSIEUR R. COHEN-ADAD
PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES

Hommage de profond respect et de vive gratitude

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Propédeutique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD.

Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a guidé mes recherches.

Je présente à Monsieur le Professeur CUEILLERON mes très vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur MERLIN qui a bien voulu faire partie de ce jury et me donner le sujet de la seconde thèse.

Que Monsieur A. TRANQUARD soit assuré de ma gratitude pour l'aide constante et désintéressée qu'il m'a apportée.

Puissent mes camarades de laboratoire trouver ici l'expression de mon amicale sympathie.

I N T R O D U C T I O N

D'usage beaucoup moins courant que les sels correspondants de sodium ou de potassium, les sels de césium^{*} sont peu connus.

Dans ce travail, les systèmes binaires : eau-hydroxyde de césium, eau-fluorure de césium, fluorure de césium-hydroxyde de césium ont été étudiés ainsi qu'une partie du ternaire eau-fluorure de césium-hydroxyde de césium.

L'étude du système eau-hydroxyde de césium, commencée avant mon arrivée au laboratoire, fait partie d'un travail plus général portant sur les systèmes binaires eau-hydroxyde alcalin (1)(2).

Le seul travail antérieur concernant ce système est celui de De FORCRAND (3) qui décrit un monohydrate $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous avons déterminé presque entièrement le diagramme des équilibres liquide-solide du binaire. Seule reste à préciser la nature de l'hydrate fractionnaire qui donne un palier de transition peu important et mal défini en température entre 93 et 95 % en CsOH .

Le système binaire eau-fluorure de césium était un peu mieux connu mais aucune étude systématique n'avait été entreprise. De FORCRAND (4) signale deux hydrates : $2 \text{CsF}, 3 \text{H}_2\text{O}$ et $3 \text{CsF}, 2 \text{H}_2\text{O}$. LANNUNG (5) met en évidence $\text{CsF}, \text{H}_2\text{O}$ par des mesures de tension de vapeur de solutions et détermine la solubilité du CsF à 18°C .

* Deux écritures sont utilisées : CESIUM et CAESIUM. Nous avons constamment employé la plus simple : CESIUM.

KLOCHKO et BATOVA (6) ont également effectué quelques mesures de solubilité à 25°C, 50°C et 75°C. Enfin, WARTENBERG et SCHULZ (7) donnent les températures de fusion et d'ébullition de CsF anhydre.

Une étude systématique de ce système binaire a donc été entreprise (8). Les difficultés matérielles rencontrées (corrosion importante entraînant le détitrage des mélanges utilisés) ne nous ont pas permis de compléter le diagramme entre 90 et 100 % de fluorure de césium.

C'est dans le but de confirmer les résultats de l'étude des binaires que le système ternaire eau-fluorure de césium-hydroxyde de césium a été abordée.

C H A P I T R E I

M E T H O D E S E X P E R I M E N T A L E S

Pour étudier de façon systématique un système binaire ou ternaire, il faut déterminer les courbes de liquidus et de solidus, préciser la position des paliers d'invariance du système, identifier, enfin les différentes phases solides qui se manifestent.

Différentes méthodes expérimentales complémentaires doivent être employées, chacune d'elles permettant de préciser un des aspects du diagramme.

L'énoncé de leurs principes et la description des appareils utilisés font l'objet du présent chapitre. Ces méthodes ont été classées en fonction de leur but principal :

- Détermination des courbes de liquidus :
 - . Analyse thermique,
 - . Solubilité à température constante,
 - . Solubilité à concentration constante.

- Détermination des courbes de solidus :
 - . Méthode de l'impureté radioactive.

- Identification des phases cristallines :
 - . Thermogravimétrie,
 - . Impureté radioactive,
 - . Analyse thermique (méthode de Tammann),
 - . Méthode des "ensembles" ou des "restes" (pour un système ternaire).

I - ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique, directe ou différentielle, permet de déterminer les paliers d'invariance, de dégrossir les courbes de liquidus et de préciser les espèces chimiques par étude des diagrammes de Tammann.

Principe.

Dans ce travail, nous avons constamment employé une méthode d'analyse thermique par courbe d'échauffement, ou, plus rarement, par courbe de refroidissement, utilisant les techniques mises au point par ROLLET (9)(10)(11) et reprises systématiquement par ses élèves : G. VUILLARD (12), A. et J. POTIER (13)(14), R. BOUAZIZ (15) et L. CARBONNEL (16).

Dans la méthode par courbe d'échauffement, un échantillon est refroidi jusqu'à cristallisation complète. Il est ensuite chauffé lentement et on enregistre sa température en fonction du temps. La courbe température-temps présente une brisure à chaque changement de phase. Lorsque la variance du système devient nulle, on observe sur la courbe un palier. La température d'invariance est définie par le point d'intersection des droites portant le palier et la partie rectiligne de la courbe qui suit.

Pour les courbes de refroidissement, on procède en sens inverse. Le mélange, préalablement fondu, est refroidi lentement et on enregistre sa température en fonction du temps.

Les températures des accidents thermiques sont reportées sur un diagramme température-composition.

La méthode par courbes d'échauffement présente de nombreux avantages. En effet, elle élimine les risques de surfusion qui se traduisent, au cours du refroidissement, par des phénomènes de recalescence. Assez souvent, dans les systèmes étudiés, la cristallisation se produit difficilement et une baisse de température rapide provoque la formation d'un verre. Il est alors nécessaire de faire plusieurs refroidissements et réchauffements successifs avant que la cristallisation ne s'amorce. L'analyse thermique par courbes d'échauffement devient la seule méthode utilisable. Enfin, il est facile de travailler avec une vitesse d'échauffement constante sans faire appel à des montages compliqués.

Cependant, lorsque les mélanges ne peuvent pas être agités au cours de la mesure, il y a ségrégation des cristaux : les plus gros déposent au fond du tube laboratoire et ne fondent qu'à une température plus élevée car l'équilibre solide-liquide ne s'établit pas. Ce manque d'homogénéité entraîne un étalement du phénomène de fusion et la méthode par courbe d'échauffement ne permet plus la détermination des courbes de liquidus avec une précision suffisante.

La méthode par courbe de refroidissement reste la plus valable lorsqu'il s'agit d'étudier les équilibres métastables ou pour définir la courbe de liquidus quand l'agitation n'est pas possible et que les retards à la cristallisation sont faibles. En effet, le mélange reste homogène jusqu'à ce que la cristallisation se produise et la valeur obtenue pour la température au début de la cristallisation est alors plus précise que celle obtenue pour la fin de fusion.

En opérant d'une façon parfaitement reproductible d'une expérience à l'autre : régime de chauffe défini, instruments identiques, masses de prises d'essais égales, on peut, en étudiant des mélanges de composition variable, comparer les courbes d'analyse thermique et faire l'étude calorimétrique des paliers d'invariance.

Le diagramme de Tammann du phénomène est ainsi établi en portant la longueur des paliers en fonction de la composition des mélanges. Pour tenir compte des différences existant entre les échantillons étudiés, les longueurs de palier sont rapportées à une même masse. Les graphiques obtenus se composent, en général, de deux segments rectilignes.

Dans le cas de l'étude d'une eutexie, la longueur maximum du palier est atteinte pour la composition du point eutectique et dans le cas d'une transition pour la composition de l'hydrate qui se décompose.

Dispositifs Expérimentaux. (fig. 1, 2, 3)

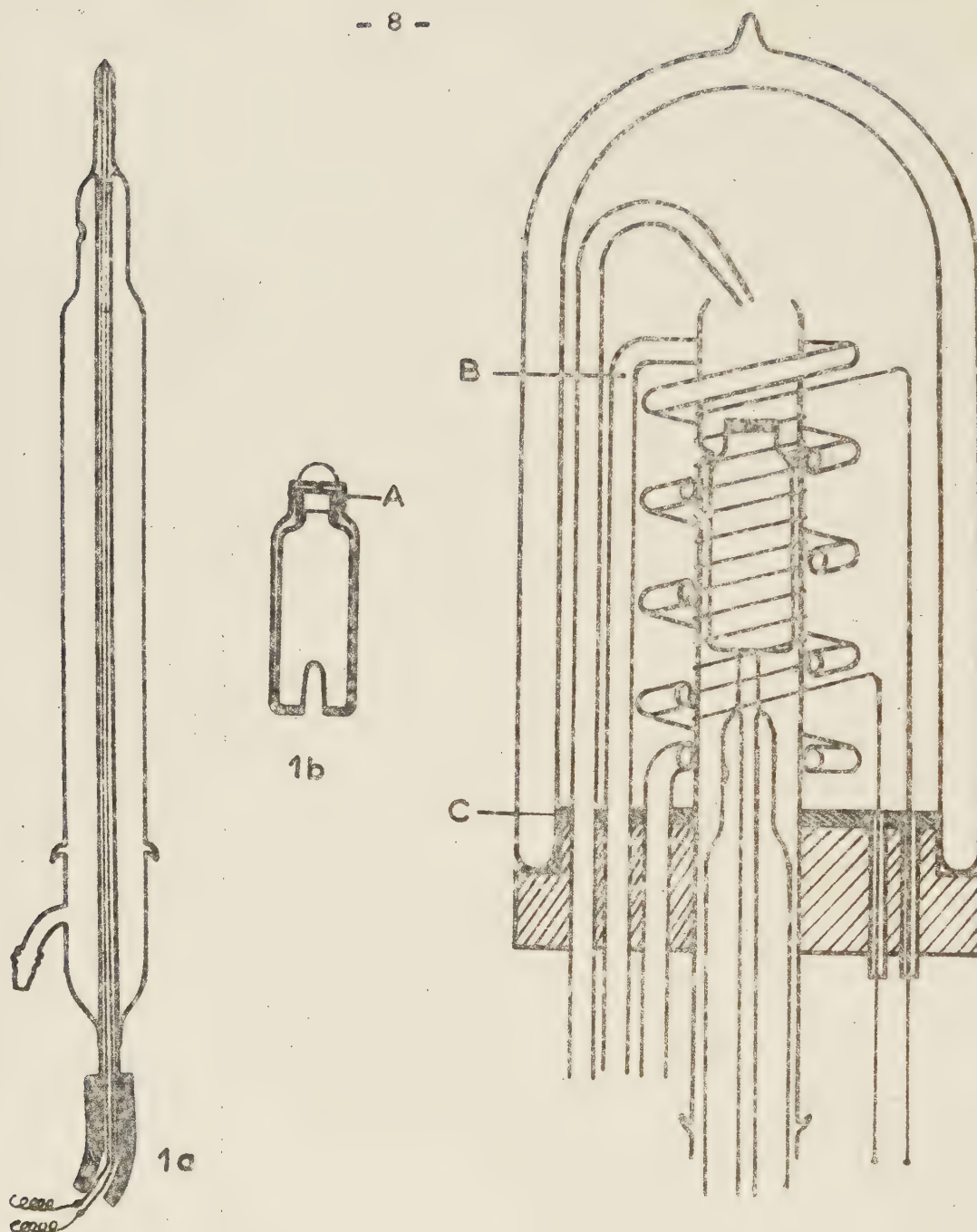
Nous avons utilisé un certain nombre de dispositifs dont plusieurs ont déjà été décrits dans des travaux antérieurs.

Un appareillage d'analyse thermique directe comprend trois parties :

- . le tube laboratoire contenant l'échantillon,
- . le four,
- . le dispositif de mesure des températures.

Les tubes laboratoire sont, suivant le cas, en argent vierge, en acier inoxydable ou en monel, afin de pouvoir résister à la corrosion. Leur capacité est comprise entre 10 et 30 cm³. Ils sont usinés à partir de rondins ou de tubes sur lesquels on brase le fond et la partie supérieure.

Le dispositif de fermeture dépend du système étudié. Dans le cas de la mesure des points de fusion de CsF et de CsOH anhydre, la volatilité des corps est faible et il n'est pas nécessaire d'opérer en tube étanche. Le bouchon est constitué par une pièce d'argent s'adaptant exactement sur l'ouverture ; un agitateur a pu être introduit dans le tube laboratoire (3a). Pour les 2 systèmes binaires



- Figure 1 -

- A - Joint,
- B - Serpentin de verre,
- C - Plaque d'amiante.

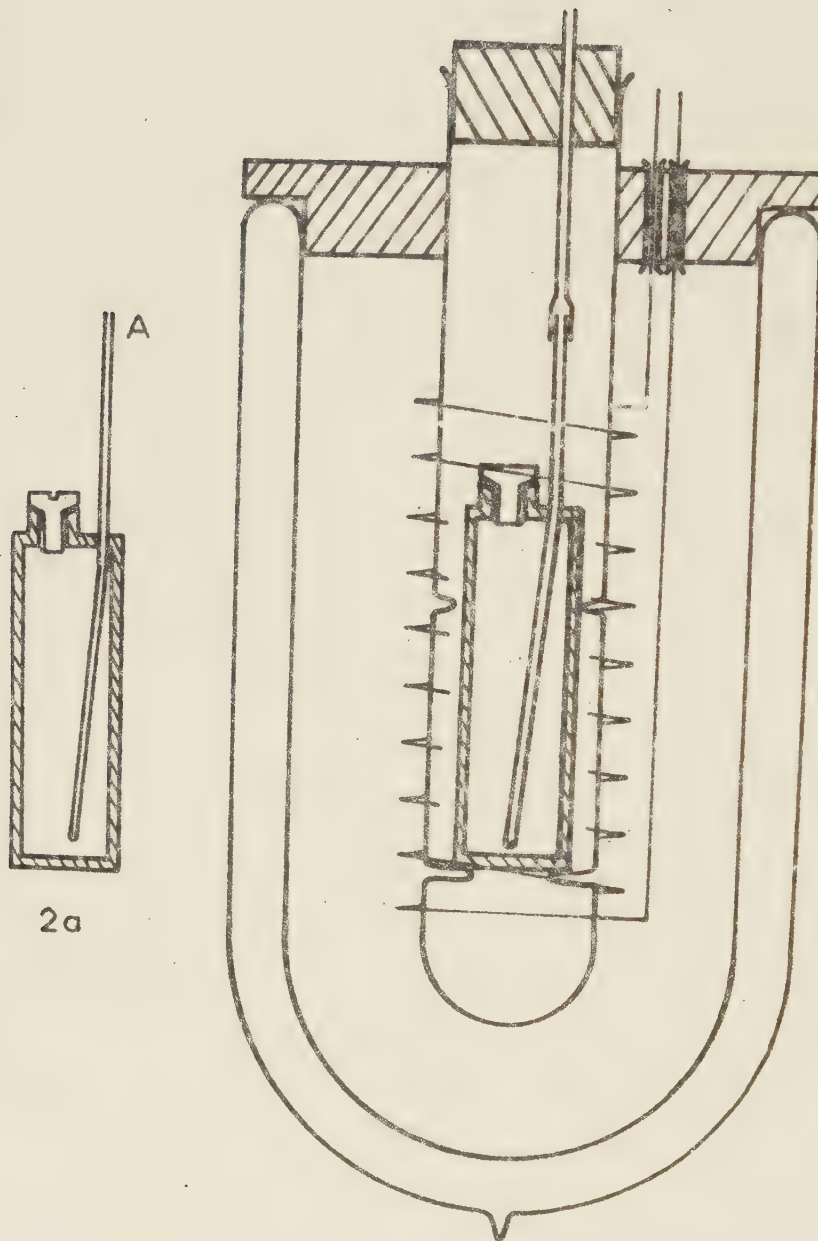
comportant de l'eau, le problème de l'étanchéité est important. La fermeture est alors assurée par un bouchon fileté et un joint en téflon en dessous de 250°C ou en plomb au-dessus (figures 1b, 2a). Cependant, à pression et température élevées (300°C), ce système de fermeture n'est plus suffisant.

Le premier four utilisé (figure 1) a été employé pour l'étude du système eau-césine et a déjà été décrit (1). Il est conçu pour pouvoir effectuer tous les traitements thermiques nécessaires : trempe dans l'air liquide, recuit à basse température ou à température élevée, déshydratation sous courant d'azote et analyse thermique depuis la température de l'air liquide jusqu'à 300°C.

Dans le même intervalle de température, un deuxième four, plus simple, a été utilisé (figure 2). Il est constitué d'un tube de Pyrex fermé à son extrémité inférieure et autour duquel est enroulé un fil de résistance "Superimphy". Le tube laboratoire est supporté par un étranglement ménagé à 2 centimètres du fond du tube. Pour refroidir l'ensemble, on verse de l'air liquide dans le tube de verre.

Pour l'étude des points de fusion de CsF et de CsOH anhydres nous avons utilisé, avec le tube en argent décrit plus haut, un four plus puissant (figure 3). Il est composé d'un tube central en pythagoras, ouvert à son extrémité supérieure et balayé par un courant d'azote ascendant. Autour du tube, le fil de résistance est noyé dans une épaisseur de ciment d'alundum. Le tout est entouré d'une garniture d'amiante. Le tube laboratoire est posé sur une nacelle d'acier mobile.

La température de l'échantillon est, dans tous les cas, mesurée par un thermocouple. Les premiers couples utilisés : "cuivre-BTE" (figure 1a) étaient logés dans un doigt de gant ménagé dans le fond du tube (figure 1b). Par la suite, nous avons employé des couples "THERMOCOAX". Ils se présentent sous la forme de fils de 0,5 ou 1 mm. de diamètre. Ils comportent une gaine en acier inoxydable 18/8 entourant



- Figure 2 -

un isolant réfractaire dans lequel sont noyés les deux fils en chromel et en alumel. Les tubes laboratoire utilisés avec ces couples possèdent un doigt de gant long et fin partant du haut du tube et plongeant au sein de l'échantillon (figure 2a A).

Le dispositif de mesure des températures est complété par un système d'enregistrement des f.e.m. comportant, soit un enregistreur "GRAPHISPOT" Sefram, couplé à un potentiomètre P 12 A.O.I.P. qui sert de décaleur d'origine, soit un enregistreur "MECI" à décaleur d'origine incorporé.

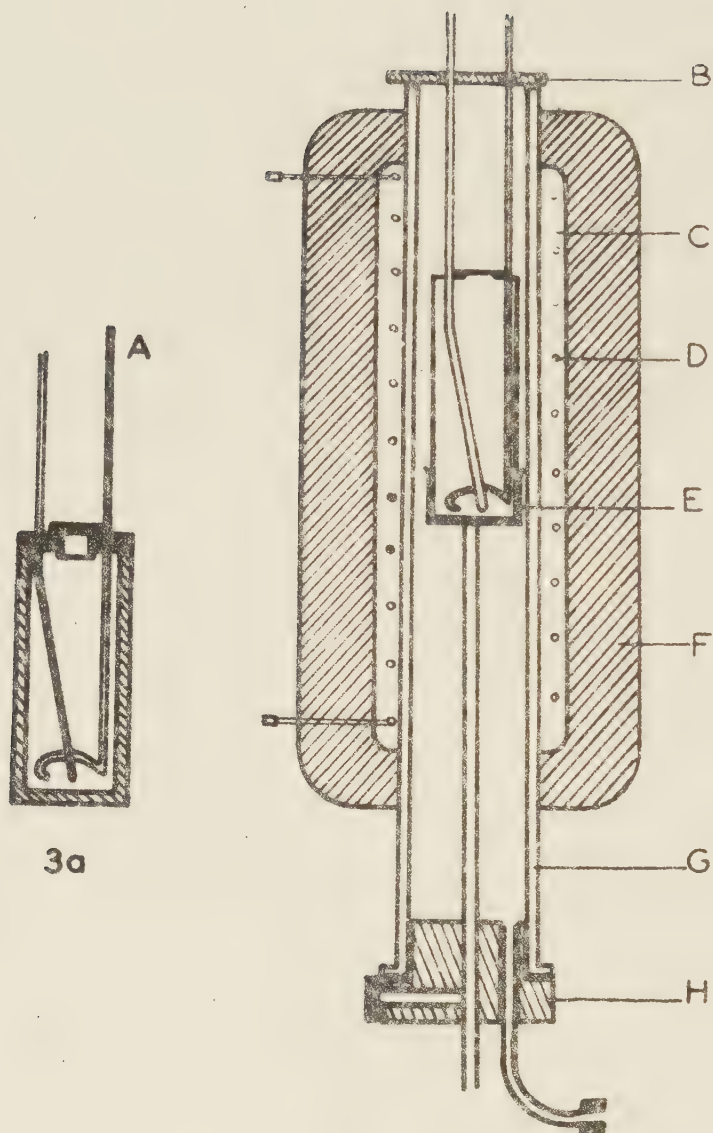
L'étalonnage des couples est fait "in situ". Le corps dont on utilise la fusion comme point fixe est placé dans les mêmes conditions expérimentales que les mélanges à étudier : tubes laboratoire identiques, montées en température semblables... Les corps utilisés sont des produits R. P. On a déterminé les f.e.m. correspondant aux fusions du mercure ($- 38,9^{\circ}\text{C}$), de la glace, de l'étain ($231,9^{\circ}\text{C}$) et du plomb ($327,4^{\circ}\text{C}$). L'ébullition de l'eau à pression atmosphérique connue a permis d'étalonner les couples aux environs de 100°C .

Les f.e.m. obtenues avec les couples "Thermocoax" correspondent exactement aux valeurs données par le fabricant.

Les températures sont ainsi définies au $1/10^{\circ}$ de degré.

Mode opératoire.

Pour les deux systèmes binaires étudiés, une série de mesures est faite à partir d'un mélange de composition connue au départ et en opérant par déshydratation progressive. Le premier mélange de la série est obtenu le plus souvent par déshydratation complète d'une solution de fluorure ou d'hydroxyde de césium. Pour cela, la solution est chauffée lentement dans le tube laboratoire ouvert, sous courant d'azote. La déshydratation est suivie par pesée. Lorsque le poids ne varie plus, on ajoute une quantité d'eau calculée.



- Figure 3 -

A - Agitateur,
 B - Plaque de verre,
 C - Ciment d'alundum,
 D - Fil de résistance,

E - Nacelle d'acier,
 F - Garniture d'amiante,
 G - Pythagoras,
 H - Bouchon métallique.

L'attaque des parois du tube, qu'il soit en argent ou en acier inoxydable, par les solutions chaudes de césine ou de fluorure de césium amène un détachement de ces solutions et limite le nombre d'échantillons pouvant être étudiés dans une même série.

Des mesures de contrôle des températures des différents paliers d'invariance sont faites à partir de mélanges préparés par dilution directe des sels anhydres, c'est à dire, n'ayant pas encore attaqué les parois du tube.

La détermination des hydrates par la méthode des diagrammes de Tammann ne permet pas toujours de faire un choix entre deux hydrates possibles très voisins. Nous avons donc été amené à utiliser d'autres méthodes.

II - THERMOGRAVIMETRIE

Principe.

On déshydrate un échantillon de composition initiale donnée dans un courant de gaz inerte (azote) et on étudie la variation du poids de ce mélange en fonction du temps, soit à température constante (méthode isotherme), soit à température linéairement croissante. Les courbes masse-temps et température-temps sont enregistrées simultanément.

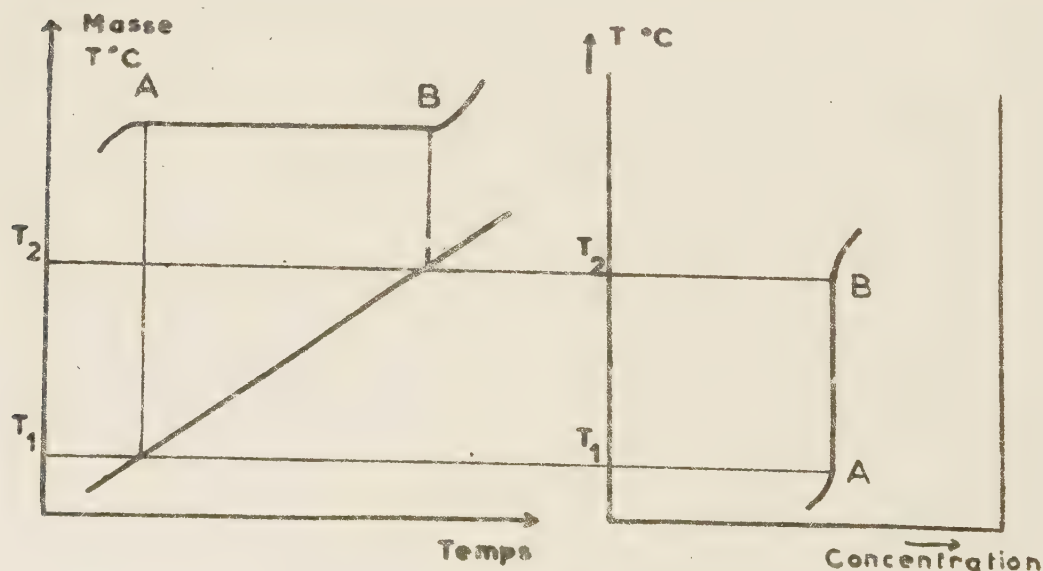
Les courbes obtenues présentent un certain nombre de paliers et de brisures. Ces accidents permettent, en principe, d'identifier les espèces chimiques qui se manifestent et donnent une indication sur leur domaine de stabilité thermique.

Cependant, quand on part d'un échantillon en solution ou lorsqu'une phase liquide apparaît au cours du chauffage, on observe, sur les courbes de déshydratation, des accidents qui n'ont aucune signification physique et qui semblent dus à la formation d'une croûte à la surface du mélange. La déshydratation est alors arrêtée et un palier apparaît sur la courbe. A température plus élevée, la croûte se solubilise ou se désagrège et la déshydratation reprend jusqu'à formation d'une nouvelle couche solide. On obtient ainsi une courbe en escalier.

On observe aussi un accident lorsqu'on atteint la courbe de liquidus et que la solution laisse déposer les premiers cristaux.

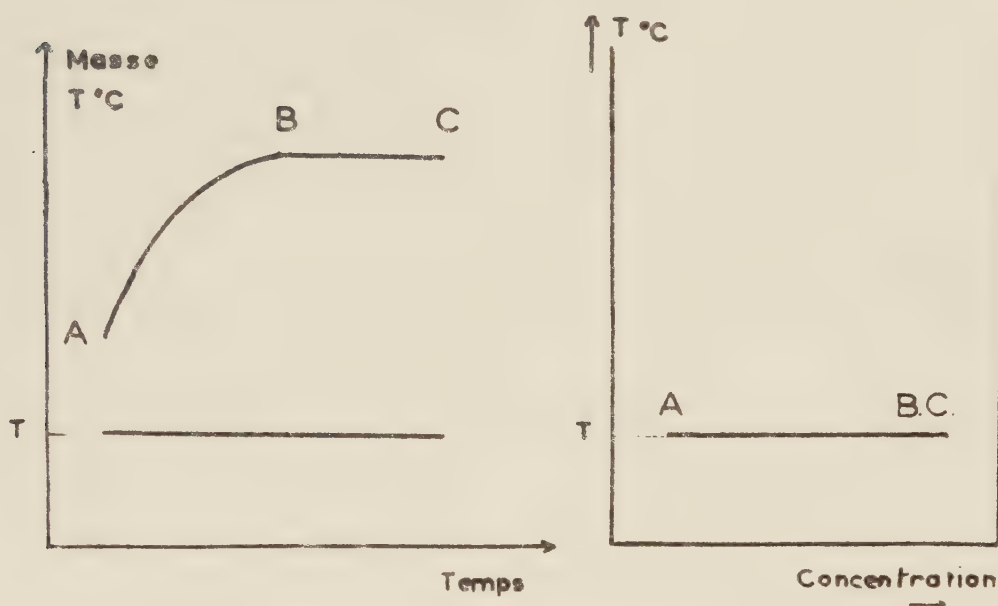
La discrimination entre les accidents valables et les autres se fait aisément en reportant sur le diagramme des équilibres liquide-solide les courbes température-concentration obtenues à partir des courbes température-temps et concentration-temps, par élimination de la variable temps (exemple : figure 4).

Pour les courbes I obtenues pour une variation de température linéaire en fonction de temps, un palier sur la courbe des masses correspond, sur le diagramme, à un segment de droite verticale. Ce segment est limité par les températures de début et de fin de palier.



- Figure 4 - (Courbes I)

Pour les courbes II tracées à température constante, un palier sur la courbe des masses est représenté par un point sur le diagramme température-composition.



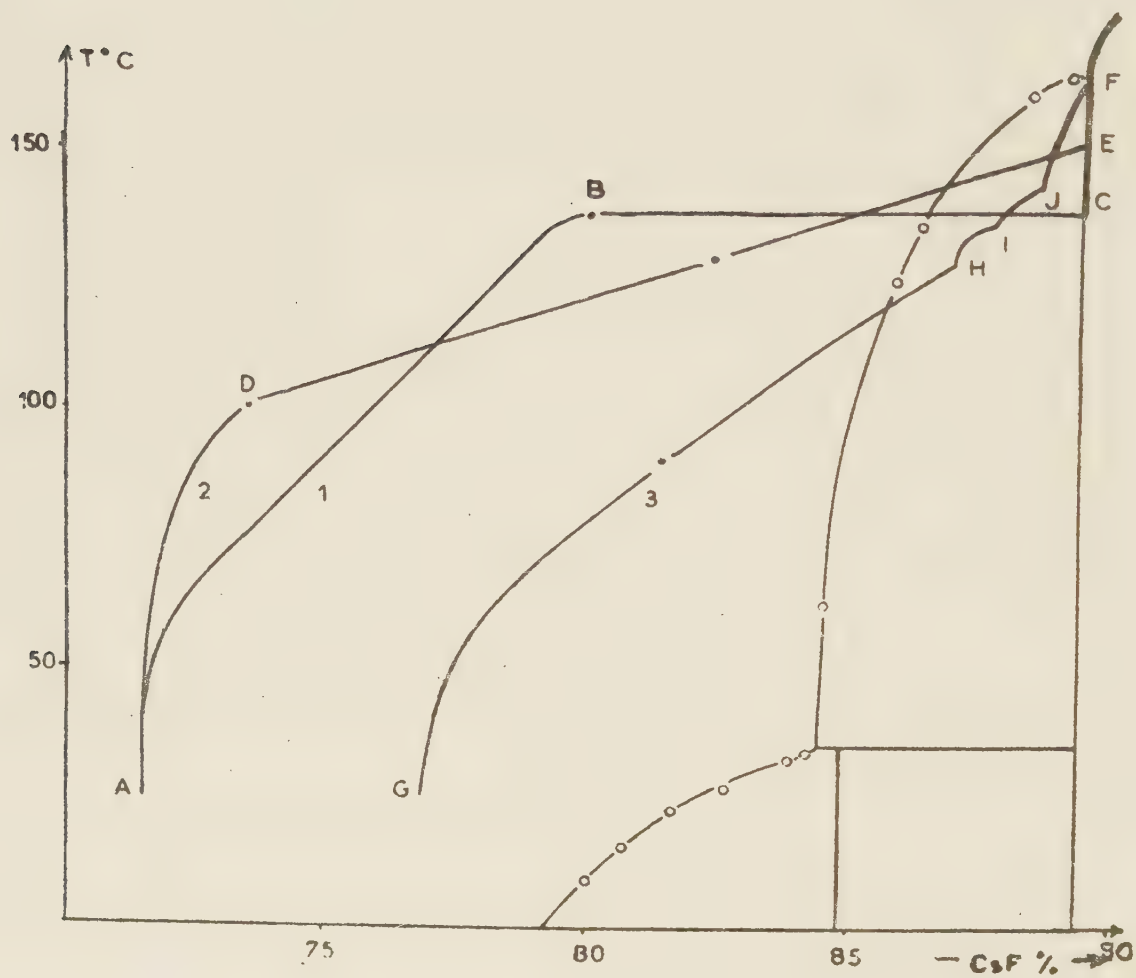
- Figure 4 - (Courbes II)

Des exemples de mesures de thermogravimétrie faisant intervenir un domaine liquide se sont présentés, en particulier, dans l'étude du système eau-CsF (figure 5).

Pour la courbe I, la solution de départ A (71,4 % de CsF) est chauffée, à la vitesse de 50°/h jusqu'au point B (137°C - 80,0 % de CsF). Puis la température est maintenue constante et la composition du mélange se fixe à 89,5 % de CsF (C) qui est la concentration pondérale de l'hydrate : CsF, H₂O.

La courbe II correspond à une élévation linéaire de la température en fonction du temps. Pour réduire la durée de l'expérience, la solution de départ A est chauffée rapidement jusqu'à 100°C

(D - 73,6 % de CsF) puis linéairement (25°/h) entre 100 et 250°C. La deshydratation s'arrête à 150°C pour une composition pondérale de 89,4 % de CsF (point E) et reprend à partir de 170°C (point F).



- Figure 5 -

La courbe III est un exemple de courbe "en escalier". La solution de départ (G : 76,8 % de CsF) est chauffée à 50°/h. A 124°C, après avoir dépassé la courbe de liquidus, un premier palier s'amorce (H : 87,1 % de CsF). La déshydratation reprend à 128°C pour s'arrêter entre 133°C et 138°C à 87,8 % de CsF (I). Un dernier ralentissement de la déshydratation est observé vers 142°C (J). Enfin, entre 160 et 165°C, un palier court est enregistré correspondant à l'hydrate CsF, H₂O (89,4 % de CsF).

Appareillage.

L'appareillage utilisé est une thermobalance ADAMEL, dont le four est muni d'un système de régulation. On peut travailler soit en atmosphère contrôlée (azote), soit sous vide.

Les résultats les plus intéressants dans le cas des systèmes étudiés ont été obtenus en travaillant à pression atmosphérique avec une circulation d'azote, soit à température constante, soit avec une élévation linéaire de la température.

III - MESURES DE SOLUBILITE.

Deux méthodes complémentaires ont été utilisées :

- Solubilité à température constante par analyse de la solution saturée.
- Solubilité à concentration constante par mesure de la température de disparition des derniers cristaux.

Dans la première méthode, un mélange dont la composition est calculée de façon à obtenir une solution saturée est maintenu dans un thermostat et agité jusqu'à obtention de l'équilibre. On laisse décanter puis on effectue un prélèvement de la solution qu'on analyse.

La seconde méthode s'apparente à l'analyse thermique. On chauffe en agitant un mélange de composition exactement connue et on note la température à laquelle les derniers cristaux disparaissent.

Une première mesure est effectuée avec une vitesse d'échauffement assez grande, environ un degré par minute et la température de disparition des cristaux est ainsi définie à deux ou trois degrés près. Dans une seconde expérience, on fixe la température initiale à trois ou quatre degrés en dessous de la température de dissolution et on chauffe très lentement : $0,05^{\circ}\text{C}$ par minute. La température est obtenue à $0,1^{\circ}\text{C}$ près.

Dans la méthode par analyse d'une solution saturée à température constante, l'erreur sur la température est négligeable à condition de disposer d'un bon thermostat. L'erreur la plus grande est commise sur le dosage de la solution saturée. Dans la seconde méthode, au contraire, la concentration est déterminée de façon précise par pesée des constituants ; l'erreur principale porte sur la température.

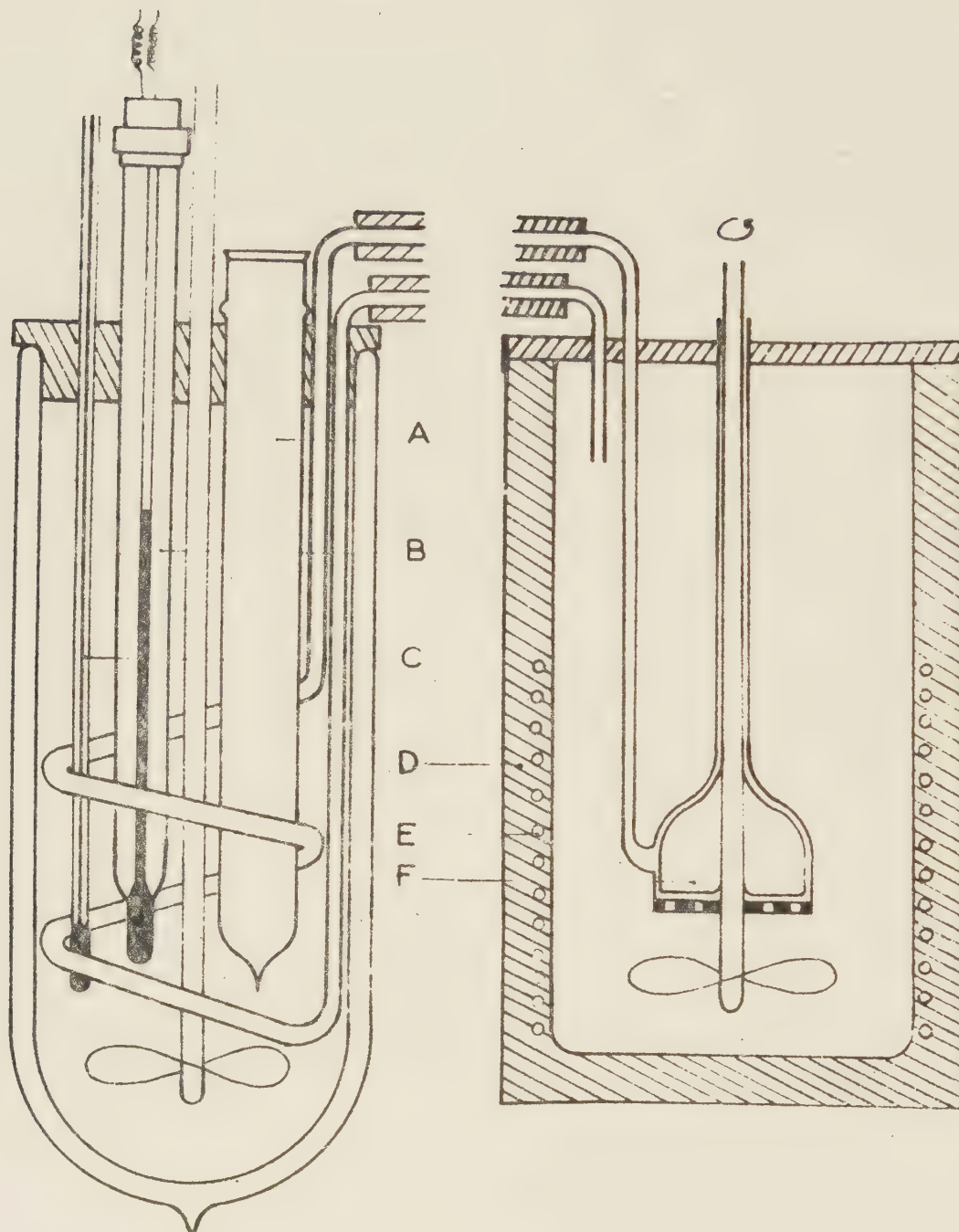
La méthode par analyse d'une solution saturée est donc avantageuse lorsque le dosage est précis ou lorsque la courbe de solubilité présente une pente faible. Elle est souvent défailante quand le prélèvement présente des difficultés sérieuses.

La méthode par disparition des cristaux est préférable quand le dosage des solutions est peu précis ou bien lorsque la courbe de solubilité présente une forte pente. Dans ce dernier cas, une petite erreur sur la température ne modifie pas le tracé de la courbe. La méthode est inutilisable quand le précipité est peu visible (indice de réfraction voisin de celui de la solution) et dans le cas des solutions de fluorure de césium au-dessus de 30°C car le tube laboratoire en verre est fortement attaqué et la solution se détitre rapidement. Avec les solutions d'hydroxyde de césium, les mesures ont été poursuivies jusqu'à 180°C, mais au-dessus de 100°C elles sont entachées d'une erreur importante (2 à 3 % en composition) en raison de l'attaque des parois du tube.

Appareillage.

Pour les mesures à température constante, la partie essentielle de l'appareillage est le thermostat.

Entre - 15° et + 15°C, celui qui a été utilisé (figure 6) est constitué par un vase "Dewar" de grande capacité (6 litres) rempli d'un liquide thermostatique : alcool éthylique. Dans ce "Dewar", sont placés un thermomètre à contact "Vertex", un agitateur rotatif, le tube laboratoire, un thermomètre de contrôle et un serpentín de cuivre. La régulation est assurée en "tout ou rien". Le thermomètre à contact commande, par l'intermédiaire d'un relais, une pompe centrifuge en verre qui envoie de l'alcool froid dans le serpentín. La pompe est placée dans la cuve d'un conservateur frigorifique à compresseur.



- Figure 6 -

A - Tube Laboratoire,
 B - Thermomètre à contact "Vertex",
 C - Thermomètre de contrôle,

D - Isolant,
 E - Circuit réfrigérant,
 F - Pompe centrifuge.

Un réglage convenable de la température de la cuve et de la vitesse d'écoulement du liquide ainsi qu'un bon calorifugeage des tubes assurant la circulation d'alcool froid d'une cuve à l'autre, permettent d'atteindre une température constante à 0,05°C près.

Au-dessus de 15°C, on remplace le serpentín de cuivre par une mèche chauffante commandée, grâce à un relais, par le thermomètre à contact. Dans ce cas, le tube laboratoire, l'agitateur et la pipette de prélèvement sont en polyéthylène. On peut travailler ainsi jusqu'à 90°C en remplaçant l'alcool par de l'eau.

Les tubes laboratoire employés sont ceux mis au point par TRANQUARD (17). Ils permettent de travailler avec une agitation énergique et efficace tout en maintenant une bonne étanchéité grâce à un joint de mercure (figure 7 a).

Les prélèvements sont effectués avec une pipette (figure 7b) composée d'une ampoule de verre fermée à une extrémité par un disque de verre fritté. De l'autre côté partent deux longs tubes en verre de plus petit diamètre. L'un sert à établir une liaison avec une trompe à eau, l'autre sert à verser le liquide prélevé.

Les échantillons sont préparés par pesée des différents constituants. Les produits sont, soit des sels anhydres, soit des solutions de titre connu. Le mélange est homogénéisé par agitation.

La cristallisation est ensuite amorcée par trempe dans l'air liquide et brassage lent du mélange. Comme pour l'analyse thermique, il est parfois nécessaire de refroidir et de chauffer plusieurs fois l'échantillon avant d'obtenir les premiers cristaux.

On porte ensuite le tube laboratoire au thermostat et on agite pendant un certain temps : 12 à 48 heures suivant la viscosité du produit



7a



7b

- Figure 7 -

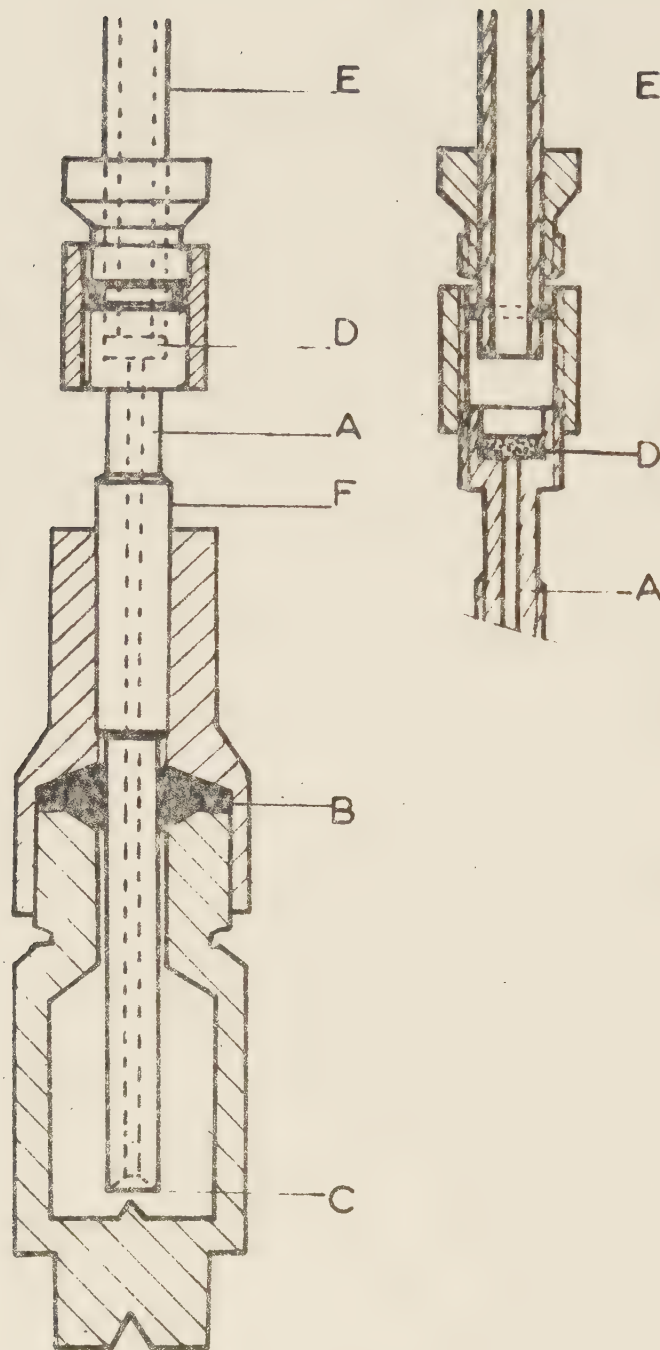
L'agitation est alors arrêtée. On laisse décanter la solution ; le prélèvement est effectué avec la pipette préalablement portée à une température voisine de celle du mélange ; l'un des tubes de la pipette est bouché et l'autre relié à une trompe à eau. Dans ces conditions, le prélèvement est rapide et les risques de contamination du produit par la vapeur d'eau ou le gaz carbonique de l'atmosphère sont réduits.

Il faut cependant éviter une vitesse de filtration trop grande car les cristaux les plus fins risquent d'être entraînés à l'intérieur de la pipette.

Le prélèvement terminé, le produit est versé dans une capsule d'argent préalablement tarée.

Au-dessus de 90°C, les mesures ont été faites dans un appareil entièrement différent (figure 8). Le thermostat est un four semblable à celui utilisé pour l'analyse thermique à température élevée. Il se compose d'un tube en pythagoras sur lequel est enroulé un fil de résistance noyé dans du ciment d'alundum. Le four est calorifugé par de la laine de verre. Le dispositif de régulation est constitué par un thermocouple dont les indications sont transmises à un relais galvanométrique A. O. I. P. qui commande l'alimentation du four. La soudure du couple est placée dans une cavité ménagée à la base de la bombe de solubilité afin d'être le plus près possible de l'échantillon.

La mesure est effectuée dans une bombe étanche en acier inoxydable composée d'un corps dont la cavité intérieure mesure 10 ml et d'un bouchon par lequel pénètre le dispositif de prélèvement. Celui-ci comporte plusieurs parties destinées à prélever, à filtrer et à recevoir la solution saturée.



- Figure 8 -

A - Tube d'acier,
B - Joint de téflon,
C - Feuille d'argent,

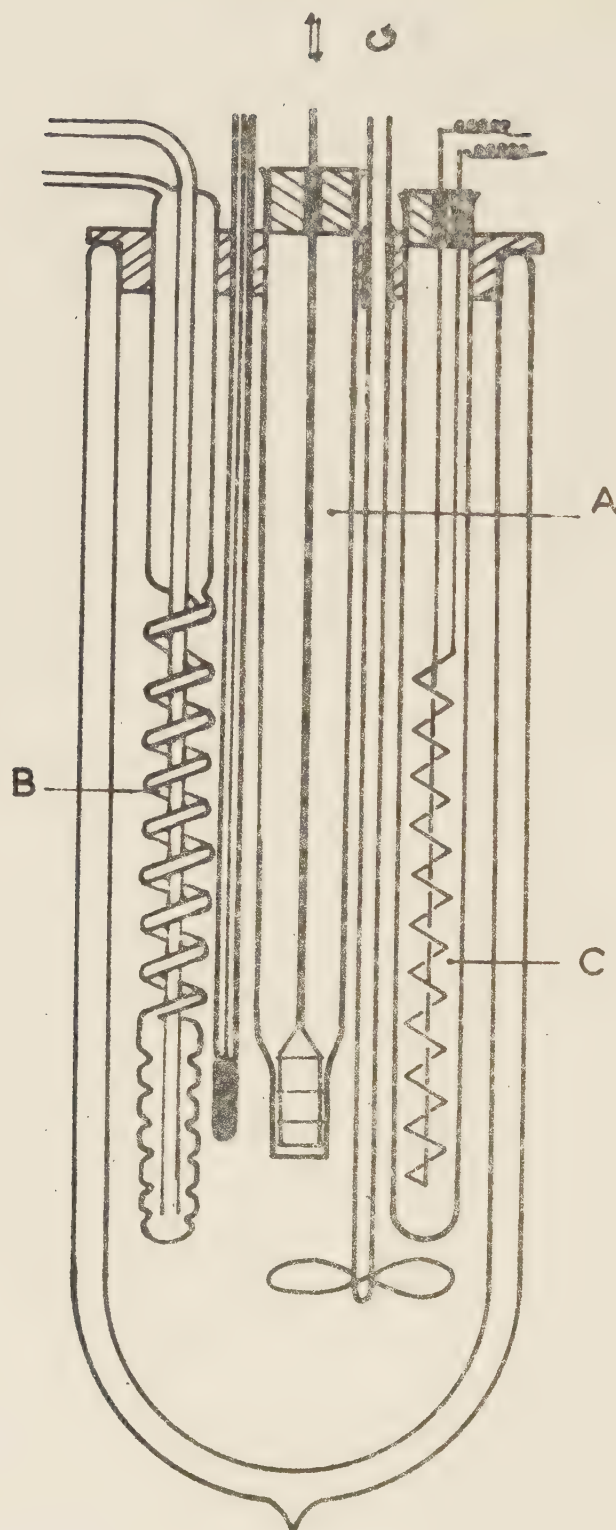
D - Filtre,
E - Pipette,
F - Filetage.

Seul un tube d'acier (A) de faible diamètre intérieur pénètre dans la bombe, l'étanchéité étant assurée par un presse-étoupe comportant un joint de téflon (B). A l'extrémité inférieure du tube est brasée une feuille d'argent (C) de 0,1 mm d'épaisseur qui empêche le produit de remonter dans la pipette pendant toute la durée de l'homogénéisation du mélange. A l'extrémité supérieure est placé un filtre (D) en acier fritté. Au-dessus du filtre se trouve une partie amovible (E) qui reçoit la solution saturée et qui peut être pesée avant la manipulation et après que cette solution ait cristallisé lors du refroidissement. Un filetage (F) soudé au tube permet de faire descendre plus ou moins le dispositif de prélèvement dans la bombe. Au fond de celle-ci, une pointe d'acier est située dans l'axe de la pipette.

L'agitation est assurée en faisant tourner, périodiquement la bombe autour de son axe vertical. L'extrémité supérieure de la pipette est reliée, par l'intermédiaire d'une tige d'acier, à un moteur dont l'alimentation est coupée à intervalles réguliers pendant quelques secondes.

Après introduction d'un mélange de titre connu, la bombe est fermée et mise au thermostat pendant 12 heures. Une fois l'équilibre atteint, le prélèvement s'effectue en descendant la pipette dans la bombe. La pointe d'acier perce la feuille d'argent et le liquide remonte dans le tube sous l'effet de la pression.

Pour les mesures par disparition de cristaux, nous avons utilisé un appareil (figure 9) constitué par un vase "Dewar" de forme haute comportant deux fenêtres non argentées. Ce récipient est rempli d'alcool pour les mesures faites entre -60°C et $+20^{\circ}\text{C}$, d'eau jusqu'à 90°C et d'huile de vaseline pour les quelques mesures que nous avons effectuées à température plus élevées. Le tube laboratoire (A) plonge



- Figure 9 -

A - Tube Laboratoire,

B - Serpentin de verre,

C - Résistance chauffante.

directement dans le bain. Le "Dewar" contient, en outre, un serpentin de verre (B) permettant d'aspirer de l'azote liquide pour refroidir l'ensemble, une mèche chauffante (C), un agitateur assurant un bon équilibre thermique et un thermomètre. Au sein du tube laboratoire, l'agitation est assurée par plusieurs anneaux d'argent espacés de 5 en 5 mm et reliés à une tige d'argent manoeuvrée manuellement.

Identification de la Phase solide dans un Ternaire.

L'examen direct de la phase solide étant difficile car les cristaux sont toujours souillés d'eau-mère, on identifie les espèces chimiques cristallisant dans un ternaire grâce à deux méthodes classiques qui sont la méthode des "restes" décrite par SCHREINEMAKERS (18) et la méthode des "ensembles" proposée par CHRETIEN (19).

Elles consistent à étudier, à température constante, la solubilité des différents mélanges du ternaire.

Sur le diagramme d'équilibre, le point "solution", le point "ensemble" et le point "reste" sont alignés :

- . soit avec le point représentatif de l'espèce chimique en équilibre (sauf dans le cas d'une solution solide),
- . soit avec le point "invariant" lorsque deux solides coexistent.

Le point "ensemble" correspond, sur le diagramme, à la composition globale du mélange en expérience.

Le point "reste" représente la composition du résidu obtenu, dans le tube laboratoire, après prélèvement de la plus grande partie possible de solution. Ce résidu a le plus souvent l'aspect d'une pâte, constituée de cristaux imprégnés d'eau-mère.

Le point "solution" correspond à la solution saturée.

Dans un système ternaire, on appelle solution invariante, ou invariant, une solution en équilibre avec deux phases solides pour une pression arbitrairement fixée et une température choisie.

D'après la règle des phases, exprimée par la relation : $v = n + 2 - \phi$, v étant la variance, n le nombre de constituants indépendants et ϕ le nombre de phases, nous devons disposer d'au moins deux degrés de liberté pour pouvoir fixer la température et la pression. Comme dans un système ternaire $n = 3$, pour avoir $v > 2$, il faut $\phi < 3$. Le système constitué par une solution en équilibre avec deux phases solides est un système ne comportant plus que deux degrés de liberté et donc invariant à pression et température données.

Dans la méthode des "ensembles", on exploite les points "ensemble" et "solution" et dans la méthode des "restes", les points "reste" et "solution".

Dire, à priori, quelle méthode est la plus précise et la plus commode est impossible ; tout dépend du cas d'espèce.

Dans les deux cas, il est nécessaire de préparer un ensemble avec précision et les temps d'agitation et de décantation sont les mêmes.

Pour appliquer la méthode des "ensembles", il suffit de prélever et de doser la solution saturée. La méthode des "restes" demande, en outre, de sécher les cristaux au maximum, ce qui conduit à un prélèvement plus long et, pour le résidu, à des risques d'altérations plus importants. Enfin, il est nécessaire de faire un deuxième dosage pour ce reste.

La méthode des "ensembles" paraît la plus rapide, mais les deux points obtenus sont souvent trop rapprochés et la droite qui les joint est mal définie. Avec la deuxième méthode, les points "reste" et "solution" étant beaucoup plus éloignés, cette droite est déterminée avec plus de précision.

Suivant le cas, l'une ou l'autre des deux méthodes a été employée.

Pour les zones peu concentrées en CsOH et en CsF, nous avons retenu la méthode des "ensembles". En effet, on peut préparer les mélanges à l'aide de solutions de titre connu en fluorure et en hydroxyde de césium. Les points "ensemble" sont donc définis avec une grande précision.

Pour les zones concentrées en sels, il est nécessaire d'employer du fluorure anhydre. Or, ce produit étant très hygroscopique, la réalisation d'un point "ensemble" de composition exactement connue est très difficile. C'est pourquoi, dans ces conditions, on a utilisé la méthode des restes. Le tube laboratoire ayant été préalablement taré, après prélèvement de la plus grande masse possible de solution saturée, une nouvelle pesée donne la masse du reste. On ajoute alors de l'eau jusqu'à dissolution complète et une partie aliquote est prélevée et dosée.

Sur le plan pratique, la méthode des ensembles est la plus commode, mais, du point de vue théorique, la méthode des restes est la plus valable. Son inconvénient le plus important, la nécessité d'obtenir un résidu le plus sec possible, disparaît cependant avec la méthode de l'impureté radioactive qui permet, en plus, de connaître la composition de la phase solide avec précision en une seule expérience.

IV - DETERMINATION SIMULTANEE DU LIQUIDUS ET DU SOLIDUS PAR LA METHODE DE L'IMPURETE RADIOACTIVE

Principe.

Par une mesure de solubilité à température constante, on détermine sans difficulté la composition de la solution saturée. Par contre, comme nous l'avons vu plus haut, la détermination précise de la composition de la phase solide en équilibre est extrêmement délicate.

La méthode de l'impureté radioactive permet de calculer la masse de solution qui imprègne les cristaux.

C'est un cas particulier de la méthode de l'impureté utilisée depuis longtemps.

AUMERAS et RICCI (20) l'appliquent à l'étude des équilibres liquide-solide. L'impureté est alors l'alcool éthylique. Mais les nécessités du dosage imposent des concentrations élevées de l'ordre de 1 % d'alcool et les équilibres risquent d'être perturbés.

Tout récemment, POUYET (travaux en cours) utilise un colorant organique tandis que pour déterminer des courbes de solidus dans des systèmes binaires, A. SELIVET et H. FLOOD (21) emploient un traceur radioactif.

Nous avons repris cette méthode en l'adaptant à nos problèmes :

Dans un système binaire ou ternaire, on veut déterminer la composition d'un solide en équilibre, à une température donnée, avec la solution saturée.

Pour cela, on prépare un mélange de composition connue et on lui ajoute une trace d'impureté radioactive. On le rend homogène par chauffage puis on en prélève une partie pour en déterminer la radioactivité.

On porte, ensuite, le mélange au thermostat et on laisse l'équilibre s'établir. On fait alors un prélèvement de la solution saturée qui est analysée et dont la radioactivité est mesurée comme précédemment.

Si l'impureté radioactive est convenablement choisie, elle reste dans la solution. La comparaison des activités spécifiques du mélange initial et de la solution saturée permet de calculer la masse totale de cette solution et, par suite, de déduire la masse de la phase

solide en équilibre et, partant, sa composition.

On peut prélever le résidu cristallin (appelé "reste" par analogie avec la méthode utilisée dans l'étude des systèmes ternaires) et l'analyser. Une comparaison des activités spécifiques de la solution saturée et du reste permet de calculer la masse de cette solution qui imprègne les cristaux et de déterminer la composition de la phase solide.

Le choix de la substance radioactive est fondamental. Ce corps doit être soluble dans la solution, mais il ne doit pas être entraîné ou adsorbé par le précipité cristallin.

Le rayonnement produit doit avoir une énergie suffisante pour que l'activité de la solution puisse être mesurée avec précision.

Les mesures faites étant des mesures comparatives, il faut opérer pour chaque solution dans des conditions identiques. En particulier, l'activité des corps radioactifs décroissant avec le temps, les comptages devraient, théoriquement, avoir lieu au même instant pour chaque solution. Il faut également respecter l'identité de géométrie de comptage. On limite les erreurs commises en faisant passer les solutions à étudier les unes après les autres dans le même compteur et en utilisant un produit radioactif à période suffisamment longue pour que l'intervalle de temps séparant les comptages ait une influence négligeable.

Calcul de la composition du solide en équilibre.

- Par comparaison du mélange initial et de la solution saturée :

Partons de Y grammes de mélange initial, de composition connue et contenant une très faible quantité de produit radioactif. Ce produit étant présent à l'état de trace ne modifie pas l'équilibre.

Après avoir rendu le mélange homogène - en le chauffant à une température suffisamment élevée - on en prélève a grammes qui sont

étendus d'eau de façon à obtenir P grammes de solution (solution 1).
Le taux de dilution doit être important.

Le mélange restant, soit $X = Y - a$ grammes est porté au thermostat pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre liquide-solide. On prélève a' grammes de solution saturée et on les dilue de façon à obtenir P' grammes de solution (solution 2). Le prélèvement s'effectue de la même façon que pour une mesure de solubilité.

Les activités des solutions 1 et 2 sont mesurées dans un compteur à liquide de volume v (figure 12, page 42).

En appelant d et d' les masses spécifiques des solutions 1 et 2, les activités mesurées en nombre de coups pendant le temps T sont x^* pour vd grammes de solution 1 et l^* pour vd' grammes de la solution 2, soit, pour le prélèvement total :

$$\frac{x^* P}{vd} \quad \text{et} \quad \frac{l^* P'}{vd'}$$

L'activité totale du mélange de masse X serait donc :
 $\frac{x^* P}{vd a} X$ et celle de la solution saturée : $\frac{l^* P'}{vd' a'} L$, L étant la masse inconnue de cette solution.

Si le produit radioactif ajouté est convenablement choisi, il ne précipite pas dans les conditions de l'expérience et il n'est pas adsorbé à la surface des cristaux formés. Il se retrouve alors entièrement dans la solution saturée et comme les activités sont proportionnelles aux concentrations du produit radioactif :

$$(1) \quad \frac{x^* P}{vd a} X = \frac{l^* P'}{va' d'} L$$

Si on appelle S la masse des cristaux en équilibre avec la solution saturée et si x, l et s représentent les compositions pondérales correspondant respectivement au mélange initial, à la solu-

tion saturée et au solide, l'équilibre se traduit quantitativement par deux relations :

$$(2) \quad X = L + S$$

$$(3) \quad Xx = Ll + Ss$$

Posons, pour simplifier, l'expression du résultat :

$$(4) \quad \xi = \frac{x^* P}{ad} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{l^* P'}{a' d'}$$

La relation (1) devient $\xi X = \lambda L$ (1b) et, en reportant dans (2) :

$$S = X - L = X \frac{\lambda - \xi}{\lambda}$$

D'où l'on déduit, en substituant dans (3)

$$Xx = X \frac{\xi}{\lambda} l + X \frac{\lambda - \xi}{\lambda} s$$

soit :

$$(5) \quad s = \frac{\lambda x - \xi l}{\lambda - \xi}$$

Cette formule permet de calculer la composition de la phase solide si on connaît la composition et l'activité du mélange initial et de la solution saturée.

Si les taux de dilution choisis pour les mesures de radio-activité sont suffisamment grands, les masses spécifiques d et d' des deux solutions sont très voisines de l'unité et la formule se simplifie.

Si, de plus, les taux de dilution de ces deux solutions sont les mêmes :

$$\frac{P}{a} = \frac{P'}{a'}$$

La relation (5) prend alors une forme très simple :

$$(6) \quad s = \frac{l^* x - x^* l}{l^* - x^*}$$

Cette formule peut être utilisée dans les calculs. Cependant, pour l'évaluation de l'erreur, il est nécessaire d'employer la formule générale (5). On obtient :

$$(7) \quad \frac{\Delta s}{s} = \frac{x \Delta \lambda + \lambda \Delta x}{\lambda x} + \frac{l \Delta \xi + \xi \Delta l}{\xi l} + \frac{\Delta \lambda + \Delta \xi}{\lambda - \xi}$$

$$\text{avec :} \quad \frac{\Delta \xi}{\xi} = \frac{\Delta x^*}{x^*} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta d}{d}$$

$$\text{et :} \quad \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta l^*}{l^*} + \frac{\Delta P'}{P'} + \frac{\Delta a'}{a'} + \frac{\Delta d'}{d'}$$

- Utilisation du reste

Le résidu est prélevé par dilution de façon semblable à celle utilisée pour la méthode des "restes". On obtient P" grammes de solution (solution 3).

En appelant R la masse du reste, avant addition d'eau, on a la relation :

$$(8) \quad R = T + S$$

où T est la masse de la solution saturée d'imprégnation et S la masse de phase solide. Si r représente la composition pondérale du reste, on obtient :

$$(9) \quad Rr = Tl + Ss$$

La solution (3) obtenue a une masse spécifique d" et son activité mesurée dans les mêmes conditions que précédemment est r*.

L'activité totale du reste est :

$$(10) \quad \frac{r^* p''}{v d''}$$

Le produit radioactif étant resté entièrement en solution, l'activité du reste est uniquement due à la solution qui imprègne le solide et dont l'activité totale pour la masse T est : $T \frac{l^* p'}{v d' a'}$

On peut, à nouveau, écrire :

$$(11) \quad \frac{r^* p''}{v d''} = T \frac{l^* p'}{v d' a'}$$

$$\text{En posant : } \rho = \frac{r^* p''}{R d'' v},$$

l'équation (11) devient :

$$(12) \quad R \rho = T \lambda$$

ce qui conduit à la formule :

$$(13) \quad \boxed{s = \frac{r \lambda - l \rho}{\lambda - \rho}}$$

Le calcul d'erreur donne :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta s}{s} &= \frac{r \Delta \lambda + \lambda \Delta r + l \Delta \rho + \rho \Delta l}{r \lambda - l \rho} + \frac{\Delta \lambda + \Delta \rho}{\lambda - \rho} \\ \text{avec } \frac{\Delta \lambda}{\lambda} &= \frac{\Delta l^*}{l^*} + \frac{\Delta p'}{p'} + \frac{\Delta a'}{a'} + \frac{\Delta d'}{d'} \\ \text{et } \frac{\Delta l}{l} &= \frac{\Delta r^*}{r^*} + \frac{\Delta p''}{p''} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta d''}{d''} \end{aligned}$$

Remarque.

x^* , l^* et r^* sont des valeurs obtenues après corrections des valeurs expérimentalement trouvées..

Soit x^{*n} le nombre de coups comptés pour la solution 1 pendant le temps T . On doit faire une première correction portant sur le temps de résolution. Dans une chaîne de comptage, le temps de résolution est le temps T_r qui sépare deux impulsions enregistrables. Ce temps dépend du compteur et de l'ensemble électronique qui suit. La correction est obtenue en appliquant la formule :

$$x^{*1} = \frac{x^{*n}}{1 - \frac{T_r}{T} x^{*n}}$$

T_r et T sont exprimés dans la même unité.

On a ensuite : $x^* = x^{*1} - b$

b étant le bruit de fond pendant le temps T .

Recherche des conditions expérimentales les plus favorables :

- Cas de l'utilisation du mélange initial et de la solution saturée.

L'erreur est donnée par la formule (7)

$$(7) \quad \frac{\Delta s}{s} = \frac{x \Delta \lambda + \lambda \Delta x + l \Delta \xi + \xi \Delta l}{\lambda x - l \xi} + \frac{\Delta \lambda + \Delta \xi}{\lambda - \xi}$$

Δx et Δl correspondent aux erreurs de dosage. Elles sont de l'ordre de 0,1 % pour les mélanges binaires étudiés et de 0,5 % pour le ternaire eau-hydroxyde de césium-fluorure de césium.

$\Delta \lambda$ et $\Delta \xi$ dépendent des erreurs dues au comptage et des erreurs dues aux dilutions. Ces erreurs de dilution sont faibles par rapport à Δx^* et Δl^* pour lesquelles nous avons pris la "déviations standard" repré-

sentée par la racine carrée du nombre de coups comptés.

$$\frac{\Delta x^*}{x^*} = \frac{\sqrt{x^*}}{x^*} \quad \text{diminue quand } x^* \text{ augmente.}$$

Le rapport $\frac{\Delta \lambda + \Delta \xi}{\lambda - \xi}$ dépend donc presque exclusivement des erreurs de comptage. Sa valeur sera d'autant plus faible que $\Delta \lambda$ et $\Delta \xi$ seront petits et que $\lambda - \xi$ sera grand.

$$\text{Dans } \frac{x \Delta \lambda + \lambda \Delta x + 1 \Delta \xi + \xi \Delta 1}{\lambda x - 1 \xi}$$

les termes $x \Delta \lambda$ et $1 \Delta \xi$ sont prépondérants et ce rapport varie de la même façon que le précédent.

On peut faire croître $\lambda - \xi$ soit en augmentant le rapport $\frac{\lambda}{\xi}$ soit, pour le même rapport, en faisant croître λ et ξ en ayant des nombres de coups comptés plus importants.

L'équation (1b) $\xi X = \lambda L$ montre que ξ et λ sont inversement proportionnels aux masses de mélange initial X et de solution saturée L . Pour une masse de mélange initial donnée, il faut donc que L soit la plus petite possible afin d'avoir le plus grand écart entre λ et ξ . Or, dans un mélange de composition donnée, à température donnée, la masse de solution saturée augmente quand le point représentatif de l'ensemble se déplace du point représentatif de l'espèce qui cristallise vers celui de la solution saturée en équilibre.

Pour que L soit petit devant X , il faut donc que le point représentatif de l'ensemble se trouve près de celui de la phase solide qui cristallise.

Il est cependant nécessaire d'avoir une masse de solution suffisamment importante pour pouvoir faire les prélèvements en vue des dosages. Différentes expériences nous ont montré que, dans le cas

des mélanges étudiés, le rapport optima est :

$$\frac{L}{X} \approx \frac{1}{3} \quad \text{soit} \quad \frac{\lambda}{\xi} \approx 3$$

D'autre part, pour augmenter le nombre de coups comptés, on est conduit, soit à mettre une plus grande quantité de produit radioactif dans le mélange, soit à prendre un temps de comptage plus long. Cependant, pour des taux de comptage élevés, la correction due au temps de résolution devient alors très grande.

- Cas de l'utilisation du reste :

L'erreur faite dans ce cas est donnée par la formule (11):

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{r \Delta \lambda + \lambda \Delta r + l \Delta \rho + \rho \Delta l}{r \lambda - \rho l} + \frac{\Delta \lambda + \Delta \rho}{\lambda - \rho}$$

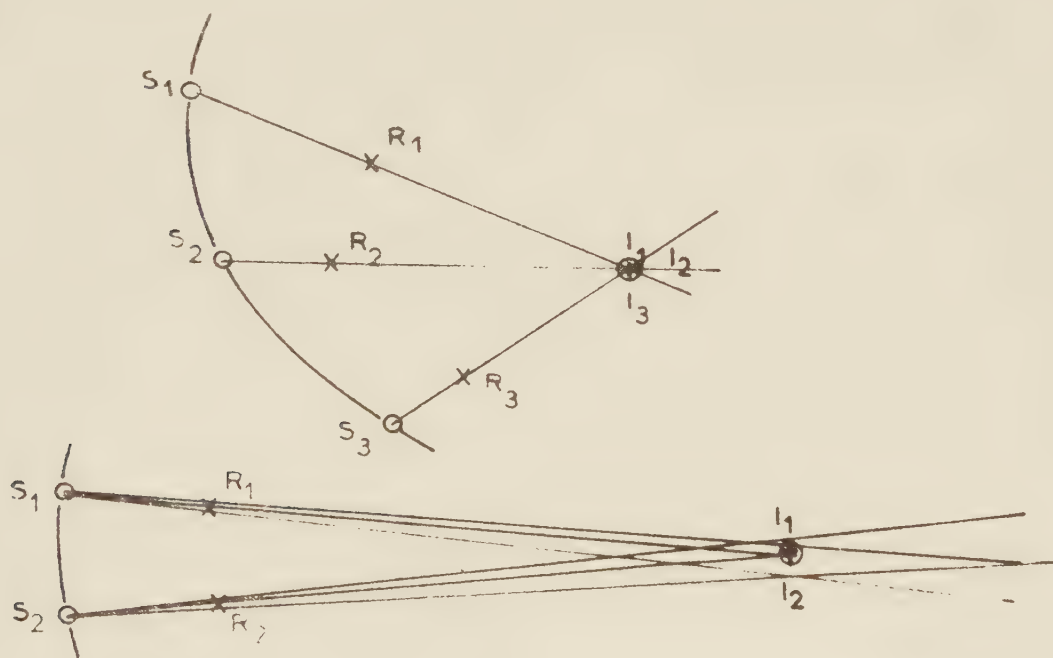
Les mêmes remarques sont valables. Pour faire croître $\lambda - \rho$, il faut rendre ρ le plus petit possible. Pour cela, il faut sécher au maximum les cristaux.

Dans le cas des mélanges que nous avons étudiés, l'erreur obtenue lors de l'utilisation du reste est plus faible que celle obtenue, dans le cas précédent, pour les mêmes expériences. Ceci rend, à nouveau, plus intéressant l'emploi de la méthode des "restes".

Application de la méthode de l'Impureté Radioactive
à un Système Ternaire

Pour l'identification d'une phase cristalline, la méthode des "ensembles", la méthode des "restes" et celle de l'impureté radioactive donnent chacune une indication complémentaire. Les points représentatifs calculés par la méthode de l'impureté radioactive doivent

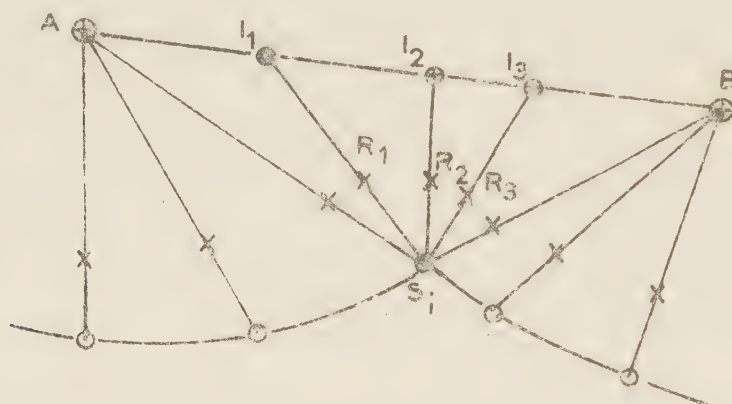
se trouver au point de convergence des droites "solution-ensemble" ou "solution-reste". (figure 10). Le point de convergence est parfois relativement mal déterminé car les droites peuvent être mal définies. Lorsqu'elles sont presque parallèles, les coordonnées de ce point peuvent varier considérablement. La méthode de l'impureté radioactive permet, alors, de déterminer ces coordonnées avec une plus grande précision.



- Figure 10 -

Par cette méthode, on peut aussi identifier les deux hydrates qui composent le solide en équilibre avec une solution invariante (figure 11).

Les droites "solution-ensemble" ou "solution-reste" partent du point représentatif de la solution invariante S_i , mais ne donnent aucune indication sur la nature du produit qui cristallise. La méthode de l'impureté radioactive permet de calculer la composition de ce solide. Son point représentatif doit se trouver sur une droite joignant les points représentant les deux phases en présence.



- Figure 11 -

La connaissance de cette droite est importante. Elle permet, en particulier, de mettre en évidence un hydrate dont la branche de solubilité, très courte, peut passer inaperçue.

Partie Expérimentale.

L'impureté radioactive employée est un phosphate de sodium au $^{32}\text{P}^*$. Ce produit est fourni par le C. E. A. sous la forme d'une solution aqueuse de pH 7 dont l'activité est de 2 millicuries par millilitre.

Le ^{32}P est un émetteur β pur. Son énergie de rayonnement est : 1,707 MeV et sa période 14,54 jours.



L'appareillage utilisé est le même que celui employé dans les mesures de solubilité à température constante.

Pour les comptages, nous avons utilisé un ensemble PHILIPS composé de :

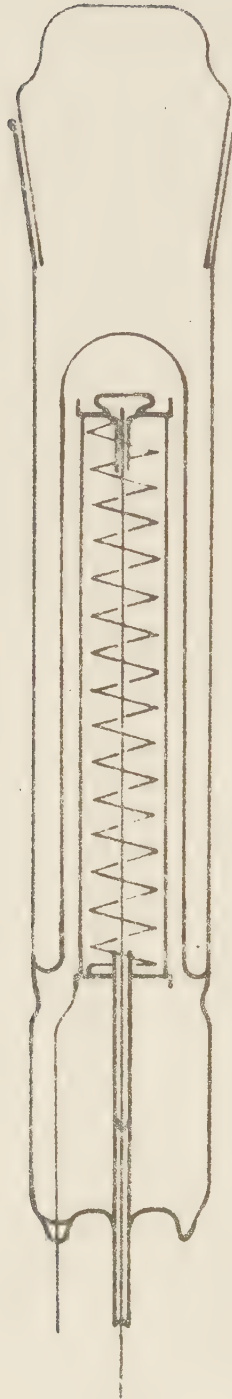
- une alimentation P.W. 4022 donnant des tensions comprises entre 300 et 2.500 volts.
- un compteur électronique décimal P.W. 4032 et un intégrateur P.W. 4042.
- un compteur GEIGER pour liquide (N° P.W. 18524) de type jupe (figure 12) et d'une contenance en liquide de 10 millilitres. Il présente un plateau entre 370 et 470 volts avec une résistance d'anode de $2\text{ M}\Omega$. Le temps mort annoncé est de 100 microsecondes.

La mesure du temps de résolution a été effectuée par la méthode de STEVER avec un oscilloscope PHILIPS G.M. 5006. Le résultat trouvé, 100 microsecondes, montre que la sensibilité de la chaîne de comptage est uniquement limitée par le temps mort du compteur GEIGER utilisé.

Mode opératoire.

Dans la première partie de la manipulation, le mode opératoire est identique à celui utilisé dans la méthode des solubilités. Les différents prélèvements sont dilués dans les mêmes proportions. Une partie de chacune des solutions obtenues est utilisée pour les dosages permettant de connaître leur composition. Le reste est dilué à nouveau, de façon à avoir finalement des solutions telles que les masses spécifiques d et d' puissent être confondues.

Le bruit de fond est mesuré avec le compteur GEIGER rempli d'eau. On note le nombre de coups comptés pendant un temps assez long : environ 4 fois le temps d'un comptage ordinaire. Ceci permet d'éliminer les fluctuations passagères et d'obtenir une valeur moyenne. On détermine, ensuite, l'activité des différentes solutions.



- Figure 12 -

C H A P I T R E I I

P R O D U I T S U T I L I S E S

E T

D O S A G E

HYDROXYDE DE CÉSIIUM

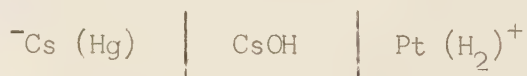
L'hydroxyde de césium ou césine peut être préparé par différentes méthodes basées sur l'emploi de colonnes échangeuses d'ions ou de cellules d'électrolyse.

VOROZTHSOV et YAKOBSON (22) font passer une solution d'un sel de césium dans une colonne échangeuse d'ions de type anionique.

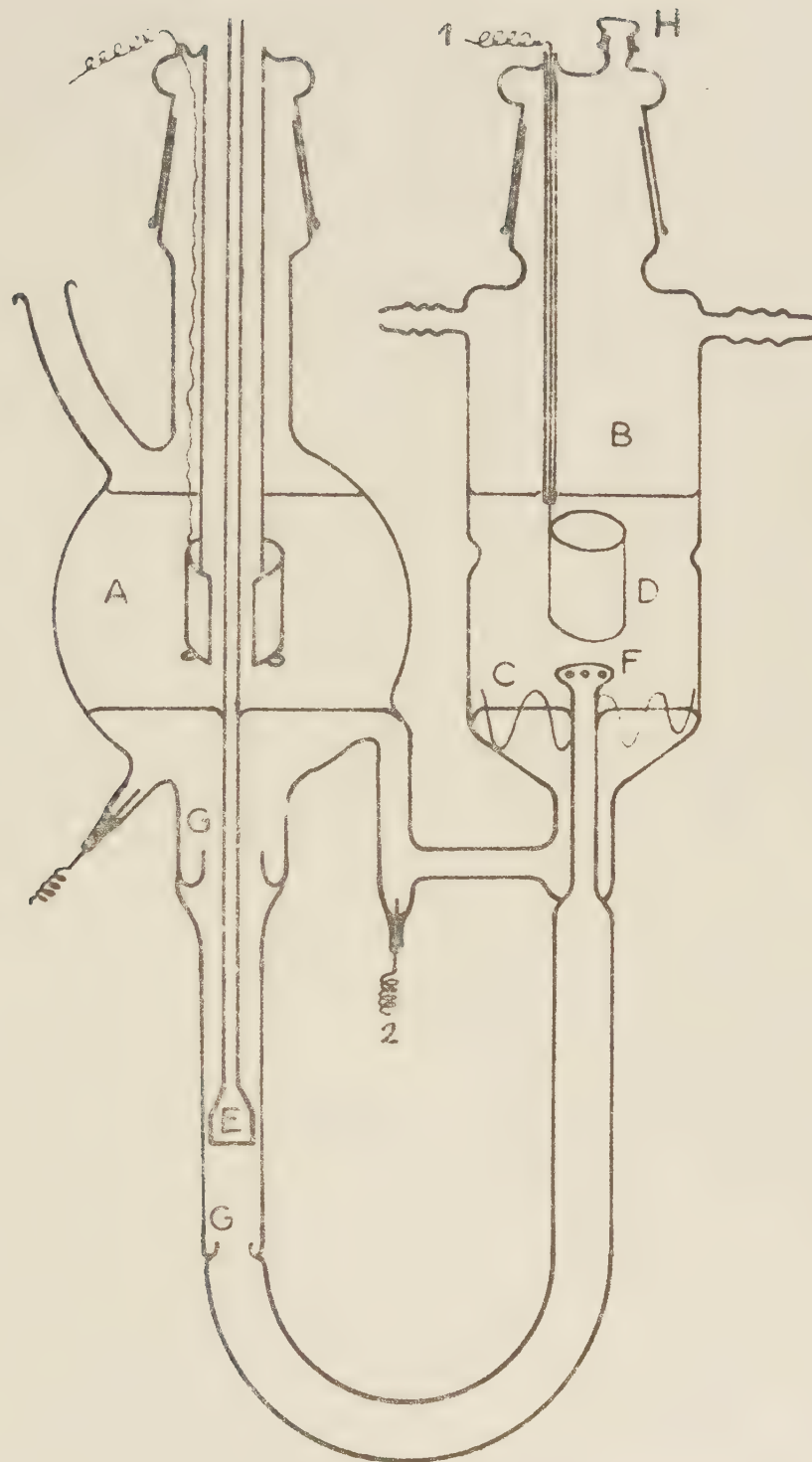
SLYARENKO (23) a étudié la préparation de la césine par électrolyse de CsCl dans une cellule à diaphragme filtrant horizontal.

Nous avons toujours travaillé avec de la césine préparée au laboratoire selon la méthode classique décrite par ROLLET et ANDRES (24) et reprise par THOMAS (25) ; électrolyse d'une solution de sel de césium : carbonate, chlorure ou sulfate sur une cathode de mercure et décomposition de l'amalgame ainsi formé par l'eau dans une pile.

L'appareil utilisé (figure 13) (26) est constitué essentiellement par deux compartiments. Dans le premier (A), la solution est électrolysée. On utilise une anode de platine et une cathode de mercure. L'amalgame formé est entraîné dans le compartiment (B) où il est décomposé avec formation de césine. Cette décomposition se produit spontanément au contact de l'eau mais elle est lente et, pour augmenter la vitesse de cette réaction, on constitue une pile :



dont les deux électrodes, 1 et 2, sont en court-circuit.



- Figure 13 -

Le débit de la pile est d'autant plus grand que la résistance électrique de la solution est plus petite. Un fil de platine torsadé (C) à moitié immergé dans le mercure assure, au départ, un débit convenable. En effet, la réaction de décomposition de l'amalgame s'amorce au point de rencontre de la surface du mercure et du fil de platine. Ce fil est torsadé afin de multiplier les points de contact. Au bout de quelques heures, il se produit un phénomène de polarisation et le fil se recouvre de mercure. Une autre électrode, constituée par une plaque mince de platine (D), permet à la réaction électro-chimique de se poursuivre.

La circulation de l'amalgame entre les deux compartiments est assurée par un piston de verre (E) mobile dans un tube bien calibré. L'ensemble est complété par un dispositif spécial (F) : tube de verre de petit diamètre terminé par une ampoule percée de trous. Lorsque le piston descend, le mercure amalgamé s'échappe en pluie dans le compartiment (B) où il est désamalgamé et repasse ensuite en (A). Lorsque le piston remonte, dans un premier temps, le mercure de l'ampoule est remplacé par la solution de césine, puis, lorsque le piston arrive en bout de course, un évasement permet aux pressions de s'équilibrer dans les deux branches du tube en U et le mercure remonte dans le tube (F). Des tubulures intérieures (G) permettent d'éviter le passage d'une petite quantité de solution à électrolyser dans le compartiment B.

L'intensité du courant appliqué aux électrodes du compartiment A est réglée manuellement afin que la vitesse de formation de l'amalgame ne soit pas supérieure à sa vitesse de décomposition dans le compartiment B. En effet, dans ce cas, l'amalgame ne se dissout plus et l'appareil s'engorge. La tension est progressivement augmentée de 3 volts en début de préparation à 12 volts à la fin.

Avec cet appareil, 100 grammes de carbonate sont électrolysés en 24 heures et la solution obtenue titre environ en moyenne 20 % de césine.

Le prélèvement est effectué par amorçage, sous pression d'azote, d'un siphon introduit en (H). Il est réalisé complètement à l'abri de l'air. Le récipient dans lequel on récupère cette solution est, lui aussi, soumis à un balayage d'azote par l'intermédiaire d'une tubulure accessoire. Le produit obtenu est concentré par évaporation sous vide à température ordinaire puis conservé sous atmosphère d'azote. La solution concentrée titre entre 75 et 80 % de CsOH. La césine anhydre est obtenue en chauffant cette solution dans un tube d'argent toujours sous courant d'azote. Au début de l'opération, le chauffage doit être progressif pour éviter l'ébullition. La déshydratation totale ne s'obtient qu'après un chauffage prolongé vers 500 degrés. A cette température, la tension de vapeur de la césine n'est plus négligeable et, au bout de quelques jours, une partie est venue se condenser dans les régions froides de l'appareil.

L'hydroxyde de césium fondu est un produit très corrosif. Parmi les métaux courants, celui qui résiste le mieux semble être l'argent.

F L U O R U R E D E C E S I U M

CHABRIE (27) a été le premier à préparer du fluorure de césium. Il l'a obtenu de plusieurs façons : par double décomposition entre le fluorure d'argent et le chlorure de césium, ou entre le fluorure de baryum et le sulfate de césium et, enfin, par action de l'acide fluorhydrique sur CsOH et Cs_2CO_3 .

WARTENBERG et SCHULZ (7) ont repris la première méthode en éliminant l'argent en excès par H_2S .

CHABRIE a obtenu ses meilleurs résultats avec HF et Cs_2CO_3 . Il dissout le carbonate dans l'acide fluorhydrique et concentre cette

solution à l'ébullition. Une cristallisation sous vide conduit au fluorhydrate : $\text{CsF} \cdot \text{HF}$. Ce composé, calciné au rouge vif, se décompose en donnant du fluorure de césium pur.

Cette méthode est la plus employée et elle est reprise par WINSOR et CADY (28) dans leur étude du système CsF-HF .

Le fluorure de césium que nous avons utilisé a été préparé par addition d'une solution commerciale à 40 % d'acide fluorhydrique à des cristaux de carbonate de césium R. P., après avoir calculé les quantités de réactif. Il faut, en effet, éviter la formation du fluorhydrate de fluorure de césium. La solution est ensuite concentrée sous vide, ce qui permet d'achever la réaction de neutralisation par élimination des dernières traces de CO_2 .

Nous avons également utilisé du fluorure de césium anhydre "MERCK A. G." ou "LIGHT".

Le fluorure de césium est un produit très hygroscopique ; le produit anhydre doit être manipulé avec soins ; laissé à l'air, il se transforme rapidement en solution ne titrant plus que 70 % de CsF .

A N A L Y S E D E S S O L U T I O N S

Solutions de CsF . . . :

Une étude thermogravimétrique nous a permis de constater qu'à partir de 170°C , la déshydratation d'échantillons contenant du fluorure de césium plus ou moins hydraté se poursuit plus ou moins vite selon la température utilisée jusqu'au produit anhydre.

Par suite, le dosage des solutions de fluorure de césium a été effectué par déshydratation. Une prise d'essais de 1 à 3 grammes est

chauffée en tube d'argent progressivement jusqu'à 250°C. On l'abandonne à cette température pendant 24 heures et on pèse ; on reporte à l'étuve à 250°C. Une pesée de contrôle, 24 heures plus tard, permet de constater que le poids de l'ensemble ne varie plus.

Solutions de césine.

Les solutions d'hydroxyde de césium sont dosées par acidimétrie. Nous avons employé de l'acide sulfurique R. P. en solution normale et l'hélianthine comme indicateur coloré.

Solutions mixtes de fluorure et d'hydroxyde de césium.

Dans le cas du système ternaire $\text{CsF} - \text{CsOH} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons dosé CsF et CsOH , le pourcentage d'eau étant obtenu par différence. L'analyse est effectuée dans une capsule d'argent de 100 millilitres. Le produit prélevé est pesé puis la césine est dosée par acidimétrie, en suivant la neutralisation à l'aide d'un pH mètre. L'acide utilisé est de l'acide sulfurique normal.

Nous avons dû employer un pH mètre car les courbes de titrage sont modifiées par le fluorure de césium dont les solutions sont basiques et par le carbonate de césium formé lors des différentes dilutions. Il est nécessaire de connaître le pH de la solution tout au long du dosage afin de ne pas ajouter un excès d'acide sulfurique.

On obtient ainsi le pourcentage de césine dans le prélèvement ainsi que le poids de sulfate de césium formé.

Le mélange CsF , Cs_2SO_4 est ensuite porté dans un four et déshydraté à 110°C. Quand le produit est sec, on élève la température jusqu'à 250°C. A cette température, le produit est entièrement déshydraté

au bout de quelques heures (le sulfate de césium se déshydrate complètement à partir de 105°C et il est stable jusqu'à plus de 800°C). On pèse alors la capsule, on en déduit le poids de fluorure de césium. Le pourcentage d'eau est connu par différence. Il ne faut pas ajouter plus d'acide sulfurique qu'il est nécessaire pour neutraliser complètement la césine. En effet, l'acide sulfurique concentré et chaud attaque l'argent de la capsule et déplace l'ion fluorure de son sel.

Le pourcentage de césine est connu à 0,2 % près et celui du fluorure de césium à 0,5 %, dans le cas le plus défavorable.

C H A P I T R E III

LE SYSTEME BINAIRE

E A U - HYDROXYDE DE CESIUM

Ce système (figure 14) n'a jamais fait l'objet d'une étude systématique. De FORCRAND (3) a cependant signalé le monohydrate de l'hydroxyde de césium.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont rassemblés dans les tableaux I, II et III. Les points de la courbe de liquidus obtenus par les méthodes de solubilité à température constante ou à concentration constante sont indiqués sur les figures par des cercles. Les points provenant du dépouillement des courbes d'analyse thermique sont notés par des cercles centrés. Les concentrations sont données en pourcentage pondéral.

Les branches de liquidus de la glace et de $\text{CsOH}, 3\text{H}_2\text{O}$ ont été tracées par les méthodes de solubilité. La température du palier d'eutexie a été mesurée par analyse thermique au réchauffement. Nous avons obtenu pour quelques mélanges spécialement préparés :

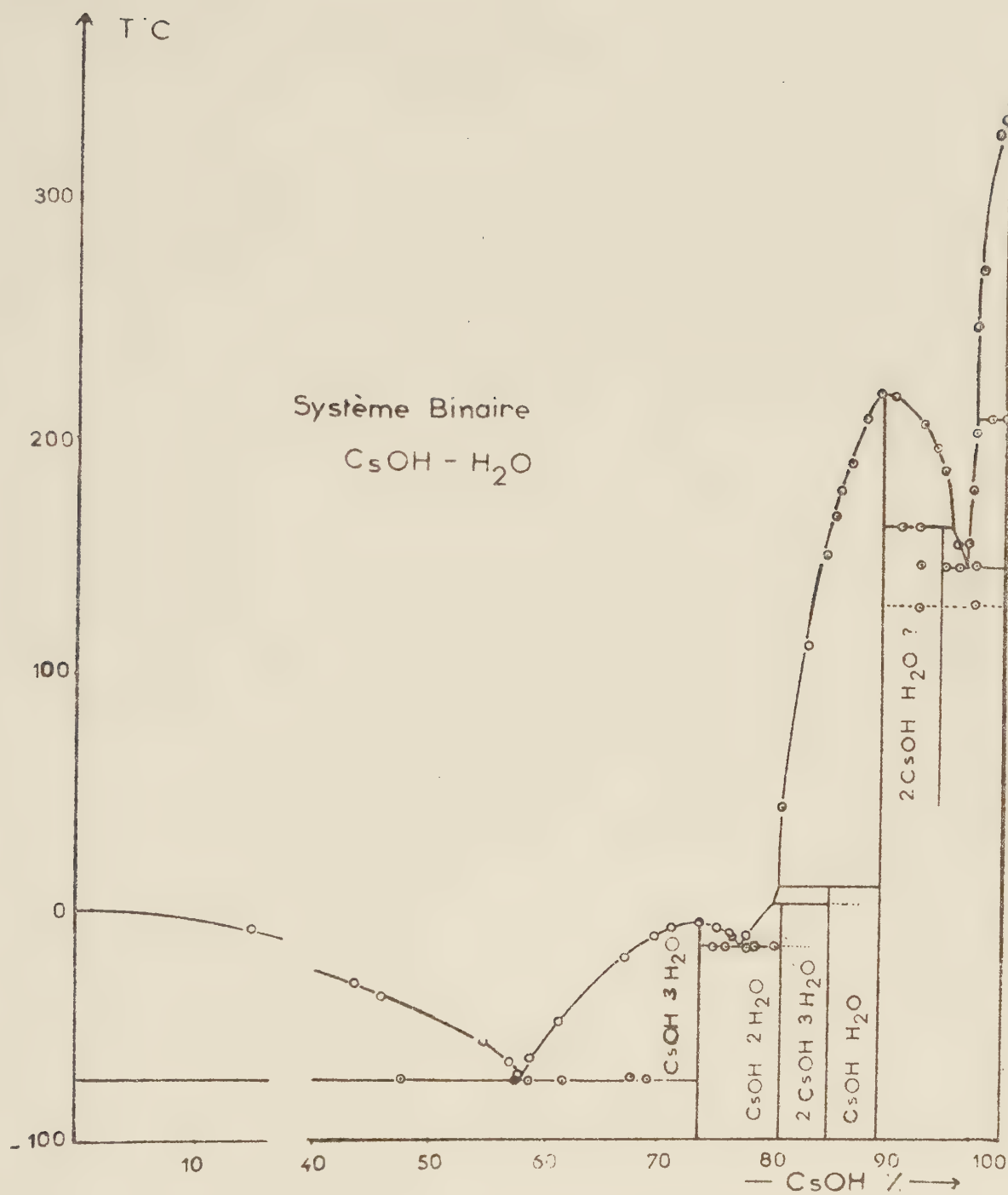
47,5 % de CsOH : - 73,5°C

57,5 % de CsOH : - 73,5°C

58,2 % de CsOH : - 73,2°C

Pour ce dernier mélange qui est près de l'eutectique, le palier est très long et sa température est mal définie. En effet, la température de fusion du mélange est très proche de la température de l'eutexie et les accidents correspondants ne sont pas séparés. La fin du palier dû à l'eutexie proprement dite ne peut pas être déterminée avec précision.

La composition de l'eutectique a été déterminée par intersection des deux branches de liquidus et du palier d'invariance. Nous trouvons comme coordonnées :



- Figure 14 -

Eutexie Glace - Trihydrate

Température : - 73,5°C

% de CsOH : 57,6 %

La branche de liquidus correspondant au premier hydrate rencontré forme un dôme dont le sommet se situe aux environs de 73,5 % de CsOH, ce qui correspond à la formule : $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$.

L'eutexie $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O} - \text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ a été déterminée de la même façon que précédemment. Ses coordonnées sont :

Température : - 15,5°C

% de CsOH : 77,0 %

Les courbes d'analyse thermique tracées pour des mélanges compris entre 80 et 90 % de CsOH présentent deux paliers distincts situés à 2,5 et 10,0°C (figure 15). Ces paliers peuvent être, soit des paliers de transition, soit un palier de transformation et un palier de transition. Les hydrates susceptibles de donner une transformation ou une transition sont : $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ dont les compositions pondérales sont, respectivement, 80,6 % et 84,7 % de CsOH.

L'étude des diagrammes de Tammann de ces deux paliers nous avait conduits à admettre l'existence d'un seul hydrate : $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ donnant une transformation à 2,5°C et une transition à 10,0°C (2). Mais cette interprétation n'était pas complètement satisfaisante à cause des difficultés expérimentales rencontrées (les longueurs de paliers sont difficilement reproductibles).

Nous avons donc repris cette partie du système en appliquant la méthode de l'impureté radioactive (figure 15).

Une première série de mesures nous a donné les résultats suivants.

T A B L E A U I

T°C	% de CsOH solution saturée	% de CsOH Reste	% de CsOH Phase Solide
- 10,1	77,8	79,4	80,4 $\pm$ 1,4 %
- 5,0	78,9	79,8	80,6 $\pm$ 2 %
+ 4,7	80,1	81,3	84,3 $\pm$ 6 %
+ 6,3	80,2	81,5	84,3 $\pm$ 4 %
+ 7,6	80,3	82,0	84,9 $\pm$ 4 %

Elle montre donc que les accidents thermiques à 2,5°C et 10°C sont dûs à deux hydrates distincts CsOH, 2 H₂O et 2 CsOH, 3 H₂O. Cependant, l'erreur calculée est trop considérable pour que ce résultat puisse être accepté comme définitif.

Une dernière mesure a été refaite en améliorant les conditions expérimentales (l'activité des mélanges a été augmentée et le reste essoré davantage).

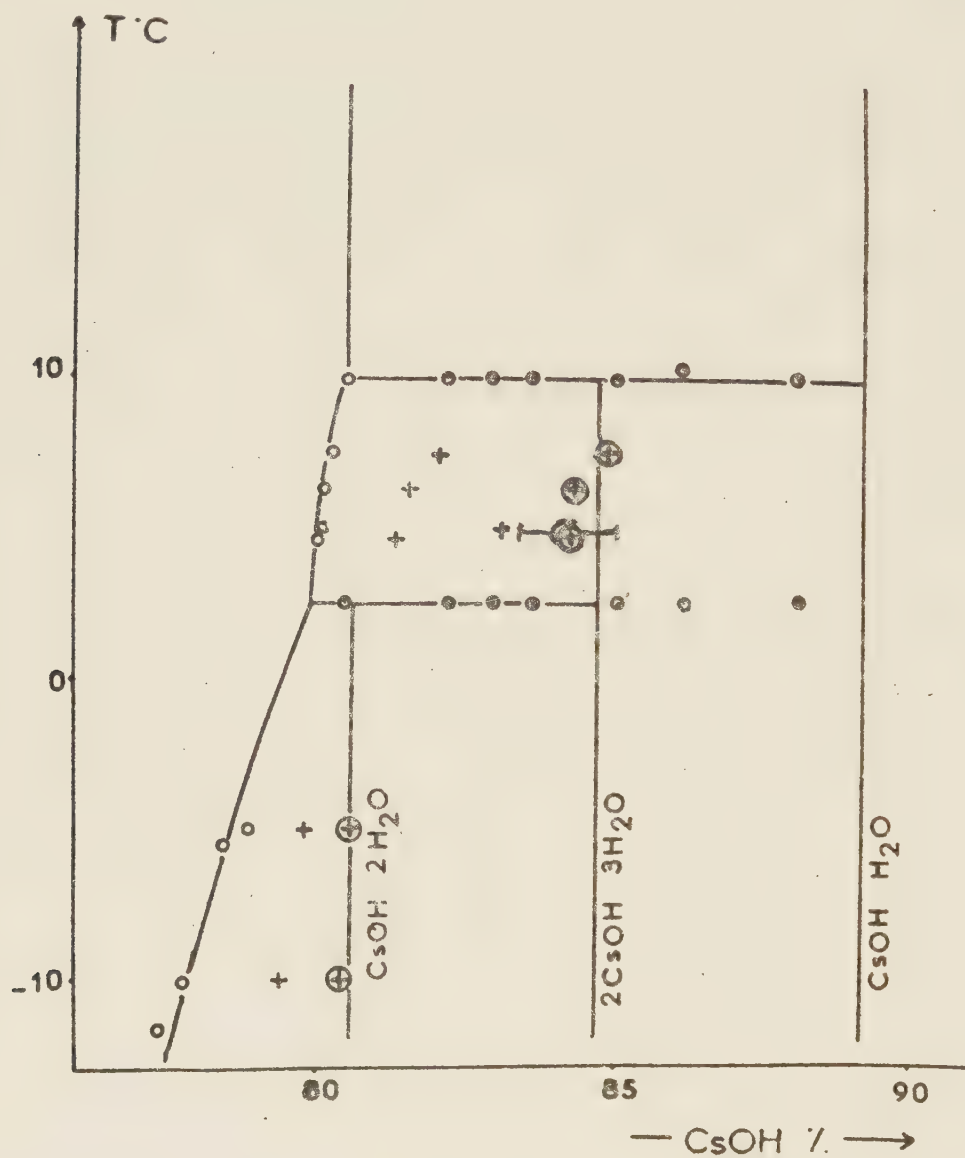
Dans ces conditions, la composition calculée pour la phase solide est :

$$84,2 \pm 1 \% \text{ de CsOH.}$$

On peut donc affirmer que le premier palier à 2,5°C correspond à une transition du dihydrate.



Le point péritectique sur la courbe de liquidus titre 79,85 % de césine.



- Figure 15 -

Le deuxième palier, à 10,0°C, correspond à une transition de l'hydrate 2 CsOH, 3 H₂O :



Le point péritectique T' correspondant à cette transition a comme composition : 80,4 % de césine.

La partie du diagramme binaire comprise entre 80 et 100 % de césine a été presque entièrement déterminée par analyse thermique.

Le monohydrate de l'hydroxyde de césium a déjà été préparé par de FORCRAND. Il donne une fusion congruente, mais à température supérieure à celle annoncée par cet auteur : 226°C au lieu de 180°C. Entre 90 et 97 % de césine, on observe un palier peu important et assez mal défini en température (de 160 à 170°C) qui semble correspondre à un hydrate fractionnaire. Le plus simple de ces hydrates possibles est $2 \text{ CsOH}, \text{H}_2\text{O}$.

Lorsque ce corps ne cristallise pas, une eutexie métastable apparaît à 133°C. L'eutexie stable liée à la transition précédente se trouve à 150°C et à 96,2 % de CsOH.

L'hydroxyde de césium anhydre fond à 346°C (de FORCRAND donnait : 272°C). Avant la fusion, une transformation polymorphique se produit à 215°C.

En résumé, le diagramme des équilibres solide-liquide est établi pour la première fois. En plus de l'hydrate déjà connu : $\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$ dont la température de fusion est 226°C, des composés nouveaux sont mis en évidence : $\text{CsOH}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ (température de fusion : - 5,5°C) ; $\text{CsOH}, 2 \text{ H}_2\text{O}$; $2 \text{ CsOH}, 3 \text{ H}_2\text{O}$. Une autre espèce chimique (probablement $2 \text{ CsOH}, \text{H}_2\text{O}$) n'a pu être déterminée avec certitude. La césine subit une transformation à 215°C et fond à 346°C.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les points caractéristiques du système.

T A B L E A U I I

Nature	Température	% de CsOH	Phases Solides
Eutexie	- 73,5	57,6	Glacé - CsOH, 3 H ₂ O
Fusion congruente	- 5,5	73,5	CsOH, 3 H ₂ O
Eutexie	- 15,5	77,0	CsOH, 3 H ₂ O - CsOH, 2 H ₂ O
Transition	2,5	79,9	CsOH, 2 H ₂ O - 2 CsOH, 3 H ₂ O
Transition	10,0	80,4	2 CsOH, 3 H ₂ O - CsOH, H ₂ O
Fusion congruente	226	89,3	CsOH, H ₂ O
Transition	167	95,2	CsOH, H ₂ O - 2 CsOH, H ₂ O ?
Eutexie	150	96,2	2 CsOH, H ₂ O - CsOH
Eutexie métastable	133	96,0	CsOH, H ₂ O - CsOH α
Transformation	215	100	CsOH α - CsOH β
Fusion	346	100	CsOH β

T A B L E A U I I I

Système CsOH, H₂O - Valeurs Expérimentales

Méthode Expérimentale	Fusion °C	% de CsOH	Phases Solides
Solubilité	- 4,8	14,75	Glacé
"	- 7,60	19,85	"
"	- 10,50	25,25	"
"	- 14,6	30,40	"
"	- 20,3	36,20	"
"	- 32,20	42,85	"
"	- 39,0	45,63	"

Méthode Expérimentale	Fusion °C	% de CsOH	Phases Solides
Solubilité	- 59,3	54,55	Glace
"	- 61,7	55,17	"
"	- 68,3	56,7	"
"	- 71,1	57,44	"
"	- 64,8	58,61	CsOH, 3 H ₂ O
"	- 49,3	61,35	"
"	- 21,3	66,8	"
"	- 12,3	69,36	"
"	- 8,5	70,93	"
"	- 7,7	71,35	"
"	- 5,6	72,70	"
"	- 5,5	73,50	"
"	- 5,65	74,55	"
Analyse Thermique	- 7,0	75,35	"
"	- 7,6	75,65	"
Solubilité	- 8,4	76,10	"
Analyse Thermique	- 13,5	76,90	"
Solubilité	- 11,6	77,35	CsOH, 2 H ₂ O
"	- 10,1	77,82	"
"	- 5,0	78,90	"
Analyse Thermique	- 1,0	79,05	"
Solubilité	0,4	79,40	"
Analyse Thermique	1,0	79,60	"
	2,5	79,9	CsOH, 2 H ₂ O-2 CsOH, 3 H ₂ O
Solubilité	4,7	80,08	2 CsOH, 3 H ₂ O
"	6,3	80,17	"
"	7,6	80,30	"
"	10,0	80,4	2 CsOH, 3 H ₂ O - CsOH, H ₂ O

Méthode Expérimentale	Fusion °C	% de CsOH	Phases Solides
Analyse Thermique	45,1	80,5	CsOH, H ₂ O
Solubilité	115,5	82,45	"
Analyse Thermique	154,5	84,20	"
"	162	84,7	"
"	171	85,2	"
"	183	85,65	"
Solubilité	183,4	85,9	"
Analyse Thermique	184	86,1	"
"	195	86,65	"
Solubilité	197,8	86,7	"
Analyse Thermique	216	88,05	"
"	226	89,3	"
"	225,5	90,4	"
"	214	93,0	"
"	203	94,0	"
"	192	94,65	"
-	167	95,2	2 CsOH, H ₂ O - CsOH, H ₂ O
Analyse Thermique	161,5	96,0	2 CsOH, H ₂ O
"	161,5	96,4	CsOH α
"	184	96,85	"
"	209	97,10	"
-	215	97,3	CsOH α - CsOH β
Analyse Thermique	256	97,65	CsOH β
"	231	98,15	"
"	341	99,75	"
"	346	100	"

C H A P I T R E IV

E A U - F L U O R U R E D E C E S I U M

Le système binaire eau-CsF (figure 16) n'a fait l'objet que de travaux partiels. Une étude complète a été entreprise, mais les difficultés expérimentales n'ont pas permis de déterminer entièrement le diagramme entre 90 et 100 % de CsF.

L'étude de la courbe de liquidus dans le domaine compris entre la glace et l'hydrate : $2 \text{ CsF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ a été presque entièrement réalisée par les méthodes de solubilité. Les valeurs obtenues par ces méthodes sont représentées sur la courbe par des cercles. Les paliers d'invariance ont été déterminés par l'analyse thermique. Les points expérimentaux correspondants sont notés sur la figure par des cercles centrés.

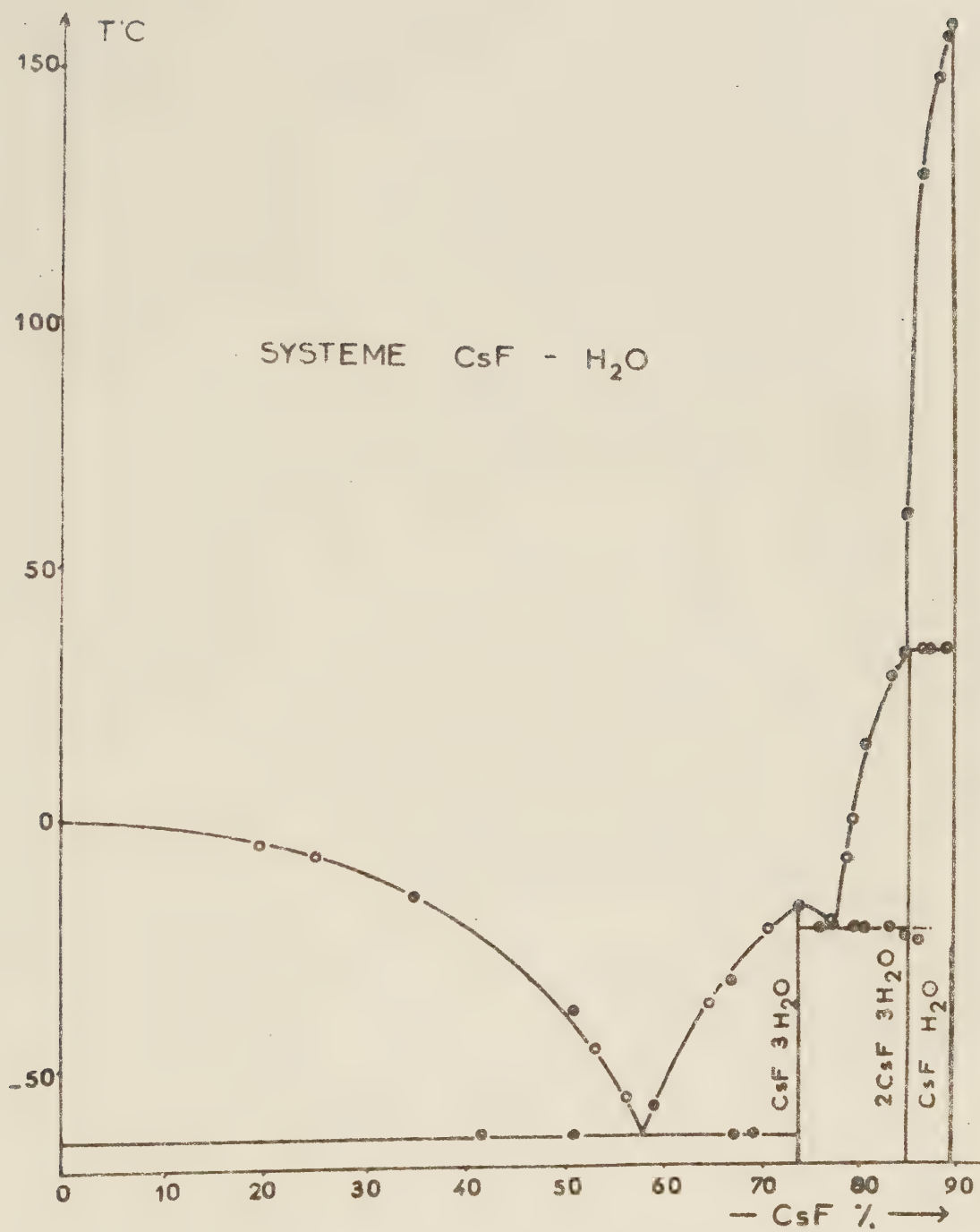
L'eutexie glace - CsF, $3 \text{ H}_2\text{O}$ a été située par intersection des courbes de liquidus et du palier d'invariance. Elle a comme coordonnées :

composition pondérale en CsF : 57,6 %
température : - 64°C

Le trihydrate : CsF, $3 \text{ H}_2\text{O}$ donne une fusion congruente à - 17,3°C, la branche de liquidus qui lui correspond dans le domaine plus concentré en CsF se termine à l'eutectique formé par CsF- $3 \text{ H}_2\text{O}$ et $2 \text{ CsF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$. Le diagramme de Tammann de cette eutexie a été tracé. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant IV.

Les coordonnées de cette eutexie sont :

composition pondérale en CsF : 77,4 %
température : - 22,0°C



- Figure 16 -

T A B L E A U IV

Diagramme de Tammann de l'Eutexie $\text{CsF}, \text{H}_2\text{O} - 2 \text{CsF}, 3 \text{H}_2\text{O}$
(figure 17)

% de CsF	Palier	Longueur en mm/g
77,00	- 22,0	7,4
77,60	- 22,0	7,37
77,79	- 22,0	7,6
78,17	- 22,0	6,8
80,07	- 22,0	5,7
80,62	- 22,0	5,2
82,24	- 22,0	3,8
82,93	- 22,5	3
84,25	- 24	1,4

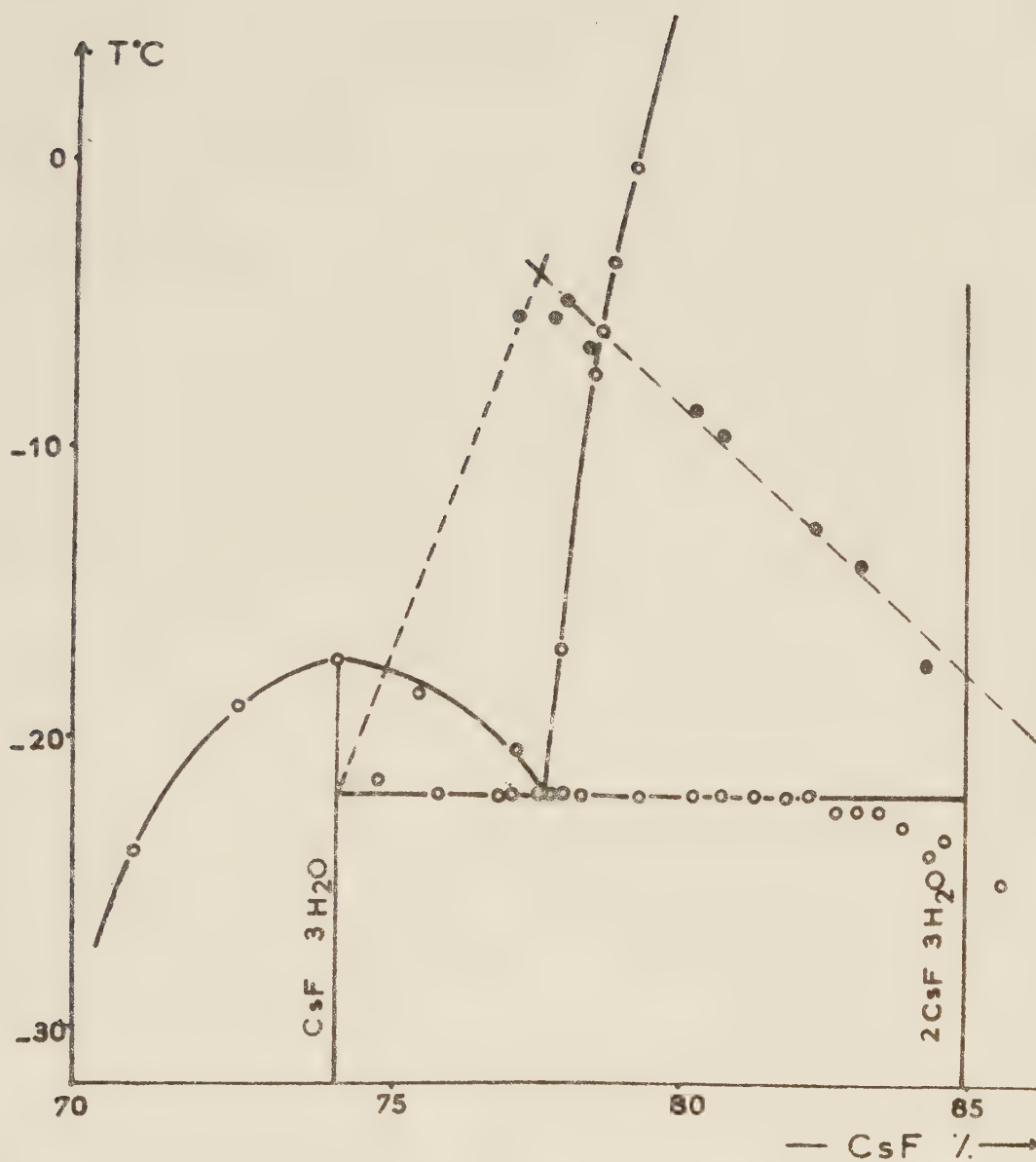
ETUDE DE $2 \text{CsF}, 3 \text{H}_2\text{O}$

Le diagramme de Tammann de l'eutexie précédente nous montre l'existence d'un hydrate dont la composition est comprise entre 84 et 88 % de CsF. Dans cette zone, deux formules sont possibles :



et l'analyse thermique ne permet pas de faire un choix.

De FORCRAND (4) avait attribué à cet hydrate la formule :
 $2 \text{CsF}, 3 \text{H}_2\text{O}$.



- Figure 17 -

Il l'obtenait, par concentration, à froid, dans un exsiccateur à H_2SO_4 (cloche sèche) d'une solution de fluorure de césium jusqu'à ce que le volume ne varie plus. En agitant le liquide sirupeux "il se prend en une masse de cristaux translucides en ne donnant que très peu d'eau-mère". Les cristaux desséchés dans un exsiccateur à P_2O_5 sous pression atmosphérique correspondent à la formule : $2 \text{CsF}, 3 \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons repris cette méthode et nous avons obtenu un corps solide dont la composition, au bout de 22 jours, se stabilise à 84,66 % de CsF.

D'autre part, la méthode de l'impureté radioactive a été appliquée à cet hydrate.

Par comparaison de la solution initiale et de la solution saturée, les valeurs obtenues sont : $85,3 \% \pm 2,3 \%$
et $84,3 \% \pm 2,4 \%$ de CsF.

L'examen de la solution saturée et du reste donne :

$85,0 \pm 2,2 \%$
 $84,3 \pm 0,7 \%$
 $84,5 \pm 0,6 \%$ de CsF.

Ces deux dernières mesures ont été effectuées avec un reste très sec dont la composition était de 83,0 % de CsF. Elles permettent d'éliminer complètement l'hydrate $3 \text{CsF}, 4 \text{H}_2\text{O}$.

TRANSITION DE $2 \text{CsF}, 3 \text{H}_2\text{O}$ ET ETUDE DE $\text{CsF}, \text{H}_2\text{O}$

L'hydrate : $2 \text{CsF}, 3 \text{H}_2\text{O}$ se décompose à $34,8^\circ\text{C}$ en donnant CsF, H_2O et une solution contenant 84,6 % de CsF. L'étude du diagramme de Tammann relatif à cette transition n'apporte aucune information sur les hydrates en présence car, d'une part, l'hydrate contenant

1,5 mole d'eau par mole de fluorure est sensiblement en limite de congruence et l'on ne peut obtenir qu'une branche du diagramme et, d'autre part, les accidents dûs à la transition se poursuivent bien après l'apparition du monohydrate, à cause du manque d'homogénéité des mélanges étudiés.

J'ai pu caractériser le monohydrate par des mesures de thermogravimétrie. Il avait déjà été signalé par LANNUNG qui l'avait déterminé par des mesures de tension de vapeur.

Deux séries de courbes nous ont permis de fixer sa composition avec précision, la première a été une série de déshydratations isothermes à des températures variant entre 100°C et 150°C (courbes 1 et 2, figure 18). La deuxième a été faite en faisant monter régulièrement la température (courbes 3, 4 et 5).

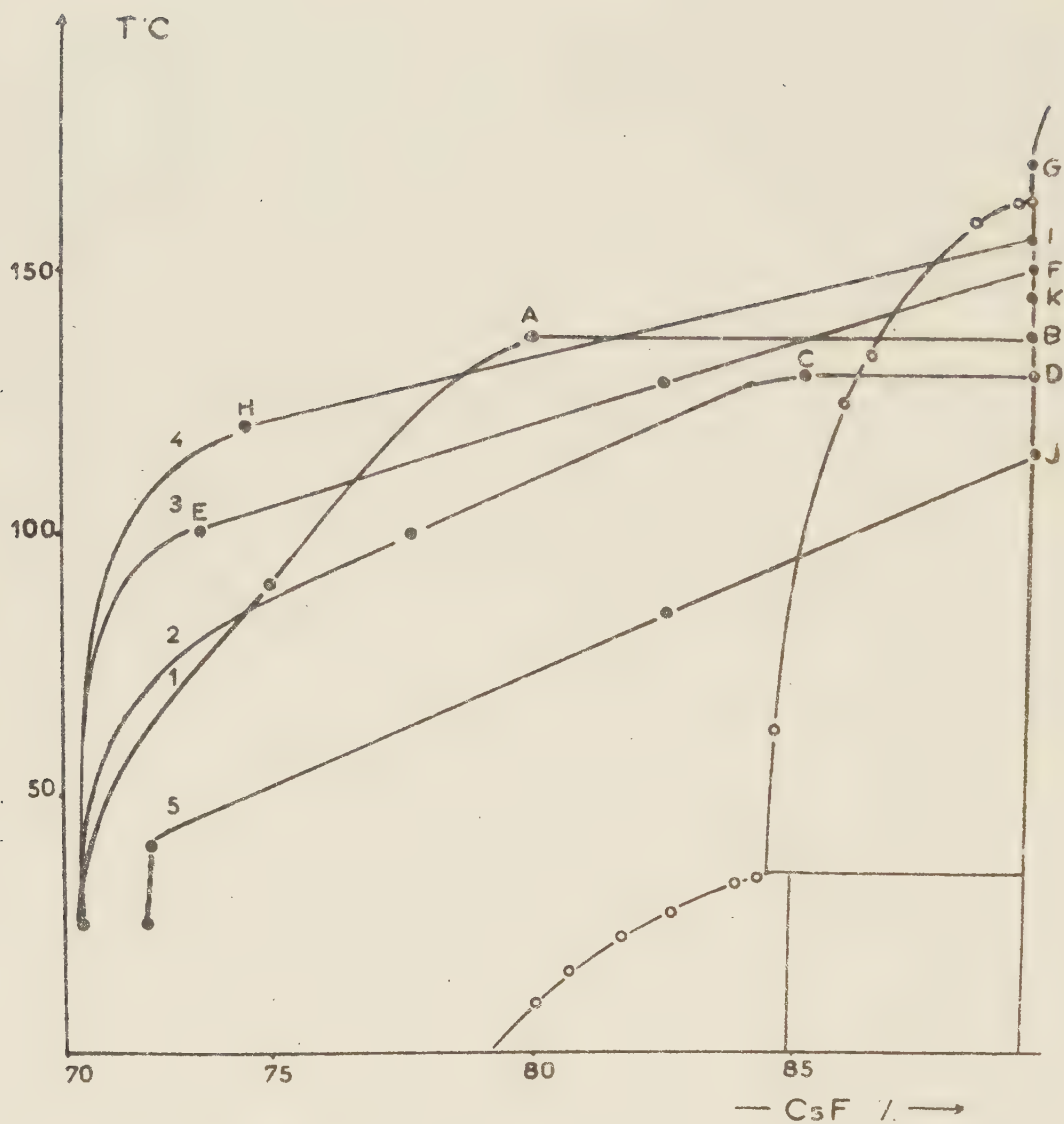
La figure 18 représente les diagrammes température-composition obtenus dans certains cas expérimentaux.

Courbe 1.

Une solution à 71,4 % de CsF est chauffée lentement (50°/h) jusqu'à 137°C. La composition augmente jusqu'à 80 % en CsF (point A). La température est alors maintenue constante et la composition se fixe à 89,50 % de CsF (point B) qui est la concentration pondérale en CsF de l'hydrate CsF, H₂O.

Courbe 2.

Solution de départ : 71,4 % de CsF. Chauffage lent (50°/h) jusqu'à 130°C (85,1 %) (C). La température est alors maintenue à 130°C et la composition se fixe à 89,48 % (D).



- Figure 18 -

Courbe 3.

La solution de départ est chauffée rapidement - pour diminuer la durée de la manipulation - jusqu'à 100°C (E), puis linéairement entre 100 et 250°C (25°/h). La déshydratation s'arrête pour une

composition pondérale de 89,43 % à 150°C (F) et ne reprend qu'à 170°C (G).

Courbe 4.

Solution de départ : 71,26 % de CsF. Montée rapide en température jusqu'à 120°C (H). Entre 120 et 250°C, chauffage linéaire (25°/h). A 156°C, la concentration se stabilise à 89,47 % de CsF (point I) et la déshydratation reprend à nouveau à 170°C (point G).

Courbe 5.

Solution de départ : 72,62 % de CsF. Réchauffement linéaire : 15°/h entre 40 et 140°C. La déshydratation s'arrête à 115°C pour une concentration pondérale de 89,66 % de CsF (J). La manipulation a été arrêtée à 140°C alors que la composition était restée constante (K).

DOMAINE COMPRIS ENTRE CsF, H₂O et CsF ANHYDRE

L'étude de ce domaine a été plus difficile et n'est pas encore terminée.

L'analyse thermique a permis de déterminer la présence d'un palier important à 153,5°C. Le diagramme de Tammann qui lui correspond présente un maximum pour une composition proche de celle de l'hémi-hydrate 2 CsF, H₂O (94,4 % de CsF). Entre 90 et 92,6 % de CsF, le palier se dédouble laissant apparaître un accident de température voisine de 158°C. De même, entre 96 % et 98,6 % de CsF, un deuxième accident se produit à 161°C environ.

Il semble donc qu'un hémihydrate se manifeste, caractérisé par deux paliers d'eutexie, l'un avec CsF, H₂O, l'autre avec CsF anhydre, mais des mesures complémentaires d'analyse thermique sont encore nécessaires.

La température de fusion de CsF anhydre : 711°C , a été mesurée. WARTENBERG et SCHULZ avaient trouvé : 684°C .

Si l'existence de l'hydrate $2 \text{ CsF}, \text{H}_2\text{O}$ paraît presque certaine, la courbe de liquidus, par contre, n'a pas pu être déterminée. Des mesures de solubilité ont été faites avec la bombe à renversement décrite par BOUAZIZ (15). Cette bombe renferme un récipient contenant le mélange à étudier, un filtre en acier inox placé au-dessus et un récipient supérieur destiné à recevoir la solution. La filtration est provoquée par le renversement de la bombe.

Ces mesures ont échoué car le volume mort, c'est à dire le volume intérieur non occupé par le mélange, est trop important. A température élevée, l'eau du mélange passe à l'état de vapeur et l'échantillon se détire. Après filtration et refroidissement, les cristaux obtenus sont très hygroscopiques et absorbent l'eau de condensation. On ne peut donc connaître exactement ni le titre du mélange avant filtration, ni celui de la solution obtenue.

En résumé, le diagramme des équilibres liquide-solide est établi pour la première fois jusqu'à 90 % en poids de CsF . En plus, des hydrates déjà connus : $\text{CsF}, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CsF}, \text{H}_2\text{O}$, un composé nouveau a été mis en évidence : $\text{CsF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$. Une autre espèce chimique -- probablement $2 \text{ CsF}, \text{H}_2\text{O}$ -- n'a pu être déterminée avec certitude.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les points caractéristiques du système.

T A B L E A U V

Nature	Température	% de CsF	Phases Solides
Eutexie	- 64	57,6	Glace - CsF, 3 H ₂ O
Fusion Congruente	- 17,3	73,9	CsF, 3 H ₂ O
Eutexie	- 22,0	77,4	CsF, 3 H ₂ O - 2 CsF, 3 H ₂ O
Transition	34,8	84,6	2 CsF, 3 H ₂ O - CsF, H ₂ O
Fusion Congruente	163	89,5	CsF, H ₂ O

T A B L E A U VI

Méthode Expérimentale	Fusion °C	% de CsF	Phases Solides
Solubilité	- 5,3	19,62	Glace
Analyse Thermique	- 6,5	23,27	"
"	- 7,5	25,01	"
Solubilité	- 10,1	27,54	"
"	- 10,5	29,02	"
"	- 15,3	34,79	"
"	- 23,1	42,06	"
"	- 27,4	44,39	"
"	- 30,4	46,10	"
"	- 34,7	48,40	"
"	- 38,7	50,03	"
"	- 41,3	51,22	"

Méthode Expérimentale	Fusion °C	% de CsF	Phases Solides
Solubilité	- 45,8	52,90	Glace
"	- 52,6	54,63	"
"	- 56,2	56,18	"
"	- 57,4	59,11	CsF, 3 H ₂ O
"	- 46,0	62,09	"
"	- 36,8	64,65	"
"	- 25,9	68,39	"
"	- 22,0	70,35	"
"	- 19,0	72,28	"
"	- 17,3	73,89	"
"	- 18,5	75,31	"
"	- 19,0	75,49	"
"	- 20,5	77,01	"
"	- 21,9	77,44	2 CsF, 3 H ₂ O
Analyse Thermique	- 17	77,79	"
Solubilité	- 7,3	78,30	"
"	- 5,8	78,46	"
"	- 3,4	78,73	"
Analyse Thermique	0,0	79,17	"
Solubilité	1,8	79,54	"
Analyse Thermique	9	80,07	"
Solubilité	8,9	80,27	"
Analyse Thermique	15,5	80,62	"
"	19	81,15	"
"	22,5	81,69	"
"	26	82,24	"
"	27	82,57	"
"	30	82,93	"
"	31	83,39	"

Méthode Expérimentale	Fusion °C	% de CsF	Phases Solides
Analyse Thermique	33	83,82	2 CsF, 3 H ₂ O
"	34	84,25	"
	34,8	84,6	2 CsF, 3 H ₂ O - CsF, H ₂ O
"	62,5	84,63	CsF, H ₂ O
"	124	85,93	"
"	132,8	86,39	"
"	152	88,29	"
"	159	88,40	"
"	160,5	88,65	"
"	160	88,90	"
"	161,6	89,12	"
"	163	89,18	"
"	163,0	89,49	"

C H A P I T R E V

S Y S T E M E T E R N A I R E

E A U

F L U O R U R E D E C E S I U M

H Y D R O X Y D E D E C E S I U M

L'étude du ternaire a été entreprise afin de compléter et de confirmer les résultats obtenus pour les binaires étudiés précédemment.

Ce système n'avait encore jamais été étudié.

Une seule isotherme a été tracée. La température choisie, - 10°C, permet d'avoir un domaine de travail suffisamment étendu, c'est à dire englobant le plus grand nombre possible d'hydrates.

Les figures 19 et 20 représentant l'isotherme sont tracées sur le triangle de référence des compositions. Ce triangle est rectangle et isocèle. Le sommet de l'angle droit est attribué au constituant privilégié qu'est l'eau.

Les deux sels : CsF et CsOH ont comme points représentatifs les deux autres sommets du triangle.

L'appareillage utilisé a déjà été décrit. Il est identique à celui utilisé pour la détermination des solubilités à température constante dans un système binaire.

La température du bain a été fixée à $10,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

A cette température, les phases solides qui se sont déposées suivant la concentration des ensembles étudiés sont :

- la glace,

- trois hydrates de l'hydroxyde de césium :

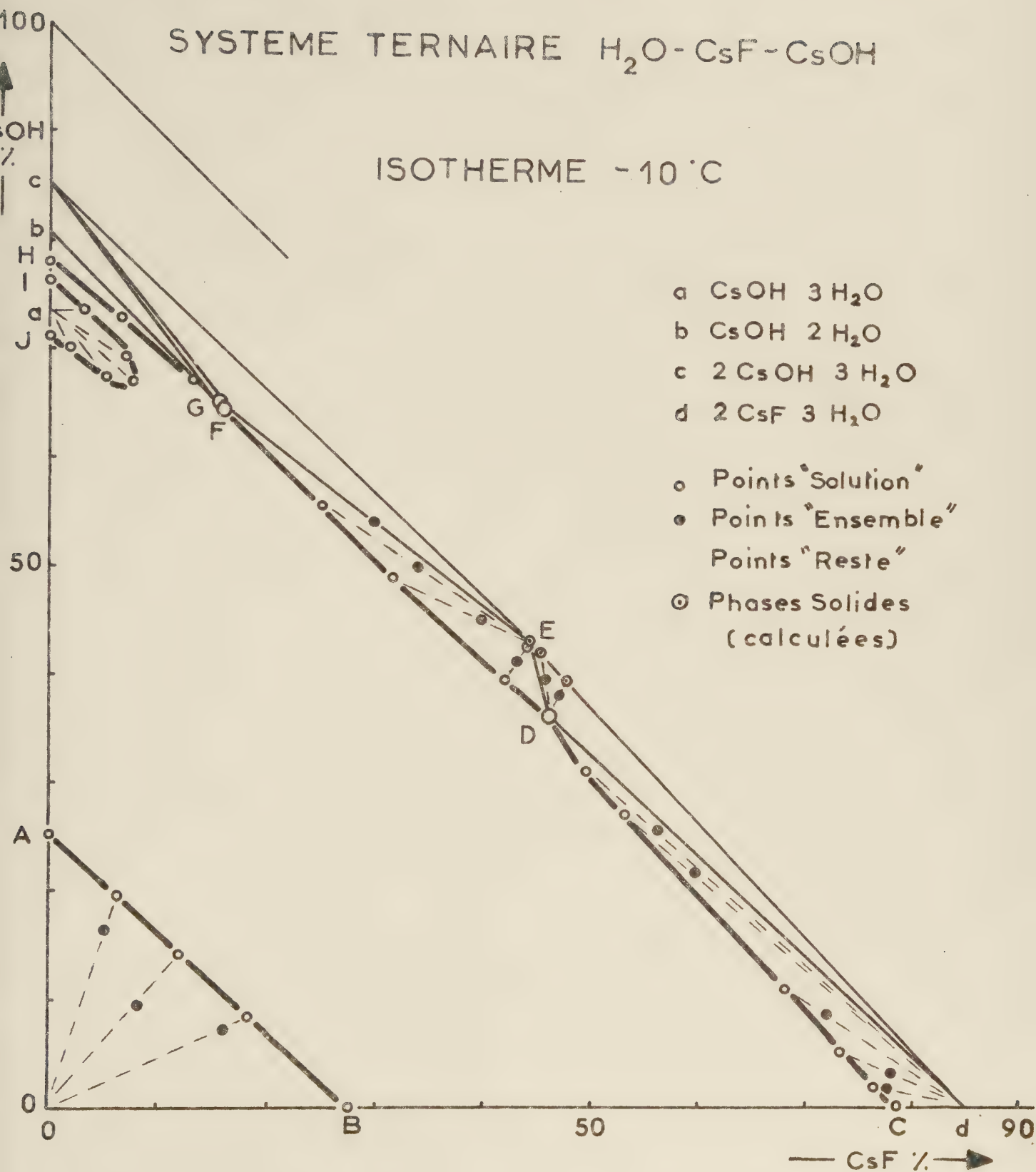
. CsOH, 3 H₂O point a (figures 19 et 20)

. CsOH, 2 H₂O point b (" " ")

. 2 CsOH, 3 H₂O point c (" " ")

- un hydrate du fluorure de césium :

. 2 CsF, 3 H₂O point d (figure 19)



- Figure 19 -

- une combinaison E :



L'isotherme présente six branches :

- Le long de AB, la glace se dépose. Cette branche est pratiquement une droite le long de laquelle la composition en eau varie peu : de 72,5 % en A sur le binaire $\text{CsF-H}_2\text{O}$ à 74,5 % en B sur le binaire $\text{CsOH-H}_2\text{O}$.

- Entre C et D, on trouve le domaine de l'hydrate $2 \text{ CsF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$. La convergence des droites joignant les points "solution" aux points "ensemble" vers le point représentatif de cet hydrate est une nouvelle confirmation de son existence.

Le point D correspond à une solution invariante en équilibre avec l'hydrate $2 \text{ CsF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ et la combinaison E.

- La composition de E a été partiellement déterminée par la convergence des droites joignant les points représentatifs de la solution et du reste.

La méthode de l'impureté radioactive a permis d'apporter une confirmation à ce résultat. Les valeurs ainsi calculées pour la composition de la phase solide sont rassemblées dans le tableau suivant.

T A B L E A U V I I

	% de CsF	% de CsOH	% d' H_2O
I	44,2	43,1	12,7
II	43,8	42,5	13,7
III	43,5	42,6	13,9

Elles correspondent à la formule :



dont la composition théorique est : 43,8 % de CsF
43,2 % de CsOH
13,0 % de H₂O

La courbe de liquidus qui limite le domaine d'existence de la combinaison E s'étend entre D et F.

La solution invariante F est en équilibre avec le solide E et l'hydrate 2 CsOH, 3 H₂O.

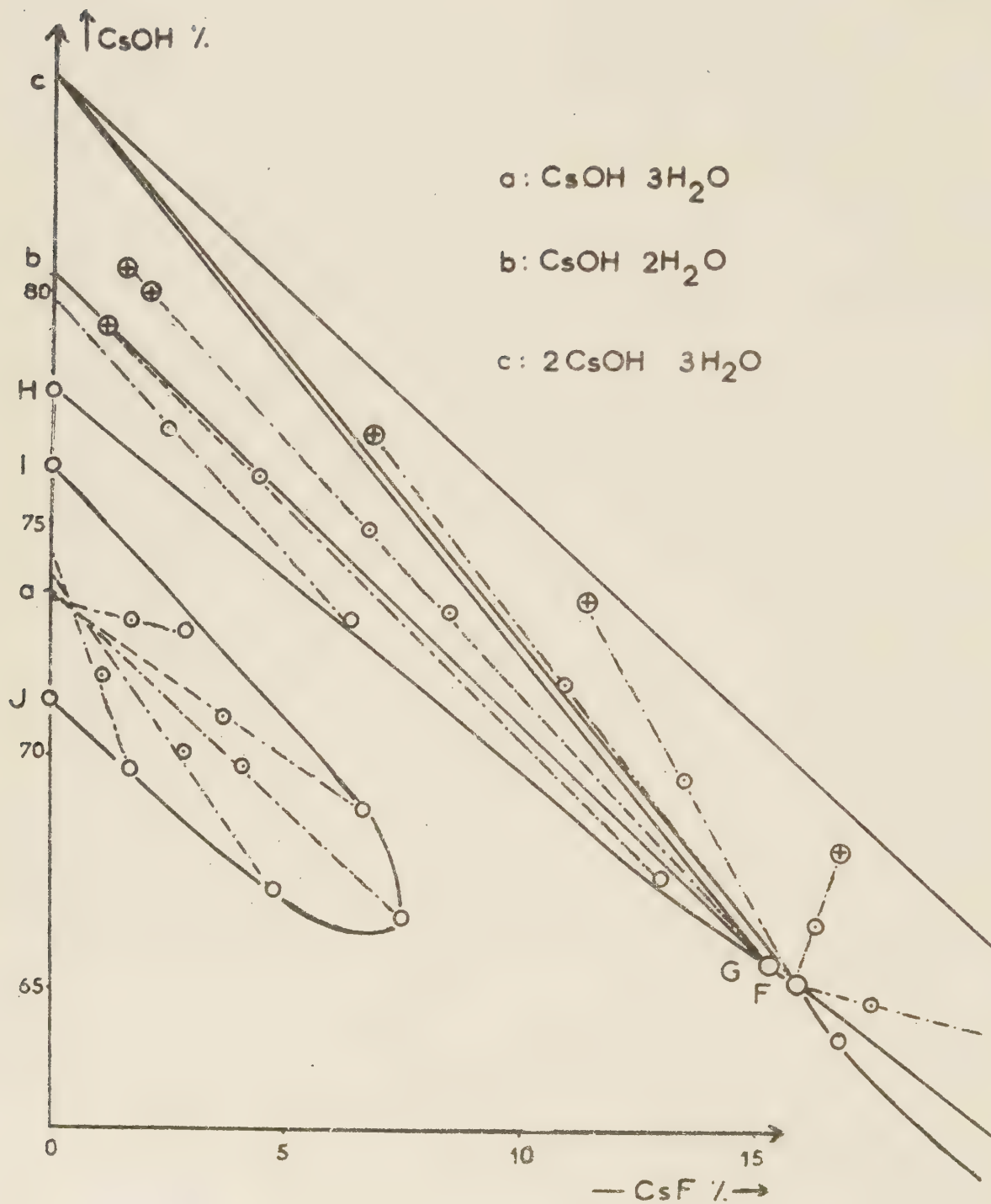
A la température considérée : - 10°C, le domaine de cet hydrate est très petit. On ne peut donc pas confirmer son existence par la convergence des droites "solution-reste".

Nous avons vu que, dans le domaine correspondant à une solution invariante, les solides en équilibre sont des mélanges dont les points représentatifs sur le diagramme sont alignés avec les points relatifs aux deux espèces chimiques solides (ici E et c : figure 20) en présence.

L'addition d'une impureté radioactive à différents ensembles de ce domaine permet de calculer la composition des mélanges solides en équilibre avec la solution invariante F et, par conséquent, de tracer la droite.

Aux erreurs expérimentales près, les points obtenus (représentés sur la figure 20 par une croix entourée d'un cercle) se placent sur la droite joignant la combinaison E à l'hydrate 2 CsOH, 3 H₂O. L'existence de cet hydrate est ainsi confirmée.

L'écart constaté entre les points expérimentaux et la droite théorique Ec est dû à une indétermination de la composition de F



- Figure 20 -

(0,5 % d'erreur). Le prélèvement de cette solution est, en effet, très difficile. Les cristaux qui le saturent sont très fins et, malgré les précautions prises, il y a un entraînement partiel au moment du prélèvement.

Le point G correspond à une solution invariante en équilibre avec les hydrates 2 CsOH , $3 \text{ H}_2\text{O}$ et CsOH , $2 \text{ H}_2\text{O}$. Comme celle de F, la composition de G est connue à 0,5 % près. La distance qui les sépare sur le diagramme est inférieure aux limites d'erreur.

- Entre G et H, se trouve la courbe de liquidus correspondant à CsOH , $2 \text{ H}_2\text{O}$.
- Le domaine de CsOH , $3 \text{ H}_2\text{O}$ est limité par la courbe IJ et le côté du triangle représentant le binaire CsOH , H_2O . Les droites joignant les points "solution" aux points "ensemble" convergent vers le point représentatif de l'hydrate et apportent une nouvelle confirmation à son existence.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VIII. Les compositions indiquées sont exprimées en pourcentages pondéraux.

Pour chaque expérience, la première ligne représente le pourcentage en CsF et la deuxième, celui en CsOH.

La première colonne du tableau donne la composition de la solution saturée. Dans la deuxième colonne est notée la composition, soit de l'ensemble, soit du reste. La ou les phases solides en équilibre sont indiquées dans la troisième colonne. Lorsque la méthode de l'impureté radioactive a été employée, la composition calculée pour cette phase est alors notée. Les majuscules renvoient, éventuellement, à un point porté sur les figures 19 et 20.

T A B L E A U VIII

Solution	Ensemble ou Reste	Phases Solides
0,0 25,40	Ensemble	G l a c e A
6,7 19,3	Ensemble 5,3 16,0	"
8,9 17,5	Ensemble 7,6 15,4	"
12,0 14,1	Ensemble 8,1 9,6	"
18,9 8,3	Ensemble 16,9 7,3	"
27,54 0,0	Ensemble	" B
78,30 0,0	Ensemble	2 CsF, 3 H ₂ O C
76,3 1,8	Ensemble 77,3 1,7	

Solution	Ensemble ou Reste	Phases Solides
75,1 3,3	Ensemble 75,7 3,0	2 CsF, 3 H ₂ O C
72,9 5,4	Ensemble 77,8 3,2	"
68,1 11,0	Ensemble 71,8 8,4	"
55,7 24,0	Ensemble	"
52,9 27,3	Ensemble 59,3 21,6	"
49,5 31,0	Ensemble 56,2 25,2	"
47,5 34,0	Ensemble 51,1 30,6	"
46,0 36,0	Ensemble 49,6 33,2	2 CsF, 3 H ₂ O D 2 CsF, 2 CsOH, 5 H ₂ O

Solution	Ensemble ou Reste		Phases Solides	
45,8	Ensemble	48,3	2 CsF, 3 H ₂ O	D
35,9		35,2	2CsF, 2CsOH, 5H ₂ O	
46,2	Ensemble	47,1	"	D
36,0		35,7		
46,0	Reste	47,2	" 47,9	D
36,0		38,0	39,1	
46,0	Reste	45,2	" 44,5	D
36,0		39,5	42,4	
43,7	Ensemble		2 CsF, 2CsOH, 5H ₂ O E	
37,8				
42,0	Reste	43,0	" 44,2	
39,2		41,1	43,1	
41,6	Reste	42,6	" 43,8	
40,2		41,2	42,5	
37,7	Reste	40,1	" 43,5	
43,6		43,2	42,6	
31,4	Reste	39,5	"	
43,8		45,0		

Solution	Ensemble ou Reste		Phases Solides	
29,2 51,5	Reste	36,4 47,7	2 CsF, 2 CsOH, 5 H ₂ O	E
25,1 55,6	Reste	33,6 50,1	"	
16,7 63,9	Ensemble		"	
16,3 65,1	Ensemble	17,4 64,7	2 CsF, 2 CsOH, 5 H ₂ O 2 CsOH, 3 H ₂ O	F
15,4 65,1	Reste	16,3 66,4	" 16,8 67,9	F
15,9 65,1	Reste	13,5 69,4	" 11,5 73,2	F
15,7 65,2	Reste	11,0 71,4	" 7,00 76,7	F
16,0 65,0	Ensemble		"	F

Solution	Ensemble ou Reste	Phases Solides
15,3 65,5	Reste 6,9 74,8	2 CsOH, 3H ₂ O 2,2 CsOH, 2 H ₂ O 79,9 G
15,5 65,5	Reste 8,6 73,0	" 1,6 80,5 G
13,0 67,3	Reste 4,5 75,9	CsOH, 2 H ₂ O 1,2 79,2
6,5 72,8	Ensemble 2,6 76,9	"
0,0 77,8	Reste 0,0 79,4	" 0,0 80,4 H
0,0 76,2	Ensemble	CsOH, 3 H ₂ O I
2,9 72,6	Ensemble 1,7 72,8	"
6,7 68,8	Ensemble 3,7 70,8	"

Solution	Ensemble ou Reste	Phases Solides
7,5 66,5	Ensemble 4,1 69,8	CsOH, 3 H ₂ O
4,8 67,1	Ensemble 2,9 70,0	"
1,7 69,7	Ensemble 1,1 71,6	"
0,0 71,05	Ensemble	" J

En résumé, l'étude de l'isotherme à -10°C du système ternaire CsF.-CsOH.-H₂O a apporté confirmation de l'existence d'un certain nombre d'hydrates déjà rencontrés dans les systèmes binaires correspondants :

- . 2 CsF, 3 H₂O mis en évidence dans le système CsF.-H₂O
- . CsOH, 3 H₂O
- . CsOH, 2 H₂O
- . 2 CsOH, 3 H₂O qui apparaissent dans le système binaire CsOH.-H₂O

Enfin, une espèce chimique nouvelle a été trouvée :

2 CsF, 2 CsOH, 5 H₂O .

Les compositions des solutions invariantes rencontrées ont été groupées dans le tableau suivant :

T A B L E A U IX

S o l u t i o n	Point repré- sentatif	Phases Solides en Equilibre
46,0 % de CsF 36,0 % de CsOH	D	2 CsF, 3 H ₂ O 2 CsF, 2 CsOH, 5 H ₂ O
15,9 % de CsF 65,1 % de CsOH	F	2 CsF, 2 CsOH, 5 H ₂ O 2 CsOH, 3 H ₂ O
15,4 % de CsF 65,5 % de CsOH	G	2 CsOH, 3 H ₂ O CsOH, 2 H ₂ O

C O N C L U S I O N S

Dans ce travail, les systèmes eau-fluorure de césium, eau-hydroxyde de césium ont été étudiés ainsi que l'isotherme à -10°C du système ternaire $\text{CsF-H}_2\text{O-CsOH}$.

Différentes méthodes expérimentales complémentaires ont dû être employées : analyse thermique, thermogravimétrie, solubilités... Une méthode utilisant une impureté radioactive a été reprise et appliquée pour la première fois à un système ternaire.

Le système binaire $\text{CsOH-H}_2\text{O}$ a fait l'objet d'une étude complète. En plus de l'hydrate signalé par de FORCRAND : $\text{CsOH, H}_2\text{O}$, trois composés nouveaux ont été identifiés : $\text{CsOH, 3 H}_2\text{O}$ $\text{CsOH, 2 H}_2\text{O}$ et $2 \text{ CsOH, 3 H}_2\text{O}$. Une autre espèce chimique, probablement $2 \text{ CsOH, H}_2\text{O}$ n'a pu être déterminée avec certitude.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système $\text{CsF-H}_2\text{O}$ a été établi jusqu'à 90 % en poids de CsF . De FORCRAND avait signalé l'hydrate $2 \text{ CsF, 3 H}_2\text{O}$ et LANNUNG, le monohydrate $\text{CsF, H}_2\text{O}$.

Ces corps ont été retrouvés et un nouvel hydrate a été mis en évidence : $\text{CsF, 3 H}_2\text{O}$. Une nouvelle espèce chimique - probablement $2 \text{ CsF, H}_2\text{O}$ - est en cours d'identification.

L'isotherme à -10°C du système ternaire $\text{CsF-H}_2\text{O-CsOH}$ a été tracée.

Parmi les espèces chimiques qui se déposent à cette température, cinq ont déjà été rencontrées dans les systèmes binaires correspondants :

- la glace
- $2 \text{ CsF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{CsOH}, 3 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{CsOH}, 2 \text{ H}_2\text{O}$
- $2 \text{ CsOH}, 3 \text{ H}_2\text{O}$

Une nouvelle confirmation est ainsi apportée à leur existence.

Un nouveau corps a été mis en évidence : $2 \text{ CsF}, 2 \text{ CsOH}, 5 \text{ H}_2\text{O}$.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - A. P. ROLLET - R. COHEN-ADAD
Revue de Chimie Minérale 1 (1964) p. 451
- 2 - A. P. ROLLET - R. COHEN-ADAD - C. FERLIN
Comptes Rendus Acad. Sc. 256 (1963) p. 5580
- 3 - De FORCRAND
Comptes Rendus Acad. Sc. 149 (1909) p. 1341
- 4 - De FORCRAND
Comptes Rendus Acad. Sc. 152 (1911) p. 1208
- 5 - LANNUNG
Z. Phys. Chem. 170 (1934) p. 134
- 6 - M. A. KLOCHKO - K. T. BATOVA
Zh. Neorgan. Khim. 5 (1960) p. 2325
- 7 - H. V. WARTENBERG - H. SCHULZ
Z. Electrochem 27 (1921) p. 568
- 8 - R. COHEN-ADAD - C. FERLIN
Comptes Rendus Acad. Sc. 258 (1964) p. 4057
- 9 - A. P. ROLLET
Comptes Rendus Acad. Sc. 200 (1935) p. 1763
- 10 - A. P. ROLLET
Comptes Rendus Acad. Sc. 202 (1936) p. 1863
- 11 - A. P. ROLLET
Comptes Rendus Acad. Sc. 250 (1955) p. 2417
- 12 - VUILLARD
Thèse Paris 1957
- 13 - A. et J. POTIER
Comptes Rendus Acad. Sc. 242 (1956) p. 1474

- 14 - A. et J. POTIER
Bull. Soc. Chim Fr. 1957 p. 1317
- 15 - BOUAZIZ
Thèse Paris 1961
- 16 - L. CARBONNEL
Thèse Paris 1961
- 17 - A. TRANQUARD
Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 p. 264
- 18 - SCHREINEMAKERS
Z. Phys. Chem. II (1893) p. 76
- 19 - CHRETIEN
Ann. Chim. 12 (1929) p. 26
- 20 - AUMERAS - RICCI
Bull. Soc. Chim. 1939 p. 849
- 21 - A. SELTVEIT - H. FLOOD
Acta Chemica Scandinavia 12 (1958) p. 1030
- 22 - N.N. VOROZHTSOV - G.G. YAKOBSON
Khim. Nauk. Prom. 3 (1958) p. 403
- 23 - S.I. SLYARENKO - I.V. SMIRNOV
Zh. Prikl. Khim. 37 (1964) p. 1036
- 24 - ROLLET - ANDRES
Bull. Soc. Chim. Fr. 1931 p. 847
- 25 - THOMAS
Ann. Chim. 6 (1951) p. 367
- 26 - R. COHEN-ADAD - Ch. RUBY
Comptes Rendus Acad. Sc. 258 (1964) p. 6163
- 27 - CHABRIE
Comptes Rendus Acad. Sc. 132 (1901) p. 678
- 28 - WINSOR - CADY
J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) p. 1500

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE
PAR LES METHODES CRYOMETRIQUES DANS L'EAU

Vu :

Les Membres du Jury,

J. CUEILLERON

R. COHEN-ADAD

J. C. MERLIN.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 21 septembre 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

